

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Georges MILIOTIS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Étude cinétique des propriétés antioxydantes d'un alkylphénate sulfuré utilisé dans les huiles moteur

soutenue le 9 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . *Président*

P. CADIOT . . .

M. L. SAJUS

} *Examineurs*

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Georges MILIOTIS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Étude cinétique des propriétés antioxydantes d'un alkylphénate sulfuré utilisé dans les huiles moteur

soutenue le 9 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . *Président*

P. CADIOT . . . }
M. L. SAJUS . . . } *Examineurs*

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE T Evolution des êtres organisés
PREVOST T Chimie organique
WYART T Minéralogie et cristallographie
TEISSIER T Zoologie
AUGER T Physique quantique et relativité
MONNIER T Physiologie générale
PIVETEAU T Paléontologie
ROCARD T Physique E. N. S.
CARTAN T Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE T Chimie générale
N. ... T Géométrie supérieure
COULOMB T Physique du globe
CHRETIEN T Chimie minérale
BOCQUET T Zoologie
KASTLER T Physique E. N. S.
EPHROSSI T Génétique
GAUTHERET T Biologie végétale CPEM
LUCAS R. T Recherches physiques
THOMAS A. T Biologie
MORAND T Physique enseignement
SOLEILLET T Physique CPEM
FORTIER T Mécanique expérimentale des fluides
DRACH T Biologie maritime
QUENEY T Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN T Embryologie
Mlle CAUCHOIS T Chimie physique
THELLIER T Physique du globe
PONCIN T Mécanique générale
DUBREIL T Arithmétique et théorie des nombres
CAGNIARD T Géophysique appliquée
CHAMPETIER T Chimie macromoléculaire
CIVILLER T Micropaléontologie
TRUILLAT T Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN T Chimie organique et structurale
VASSY T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES T Théorie physique
AMIEL T Chimie générale
J. P. MATHIEU T Physique optique
COUTEAUX T Cytologie
CHOUQUET T Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN T Biologie végétale marine
JOST T Physiologie comparée
FORTET T Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ T Calcul différentiel et intégral
CHOUARD T Physiologie végétale
MALAVARD T Aviation (technique aéronautique)
BRELOT T Analyse supérieure
EICHORN T Botanique
HENARD T Chimie appliquée
DUGUE T Statistique mathématique
SOLLAIRAC T Psychophysique
KIRDMANN T Théories chimiques
CHADEFAUD T Botanique
Mlle LE BRETON T Physiologie de la nutrition
LELONG T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS T Anatomie comparée
EHRESMANN T Topologie algébrique
FRANCON T Physique SPCN
GLANGEAUD T Géographie physique, géologie dynamique
GODEMENT T Mathématiques MGP
PISOT T Techniques mathématiques de la physique
ROCH T Géologie
SCHATZMANN T Astrophysique
TERMIER T Géologie générale
ZAMANSKY T Mathématiques générales
LENNUIER T Physique M. G. P.
ROUTHIER T Géologie appliquée
Mme TONNELAT T Physique théorique
DIXMIER T Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY T Chimie générale
AIGRAIN T Electrotechnique
BRUSSET T Chimie systématique
LEVY T Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX T Chimie biologique
Mlle HUREL-PY T Biologie végétale CPEM
PANNETIER T Chimie générale I
NORMANT T Synthèse organique
YVON T Théories physiques
COTTE T Physique électricité
DUBOIS J. E. T Chimie organique physique
LAMOTTE T Zoologie E. N. S.
OLMER T Energétique générale
GAUTHIER T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ T Chimie physique

BROSSEL T Physique atomique
BUSER T Physiologie comparée
CAMUS T Physiologie végétale
CURIEN T Minéralogie et cristallographie
FOSSOMPES T Zoologie
PULLMANN T Chimie quantique
TEILLAC T Physique nucléaire et radioactivité
VILLE T Econométrie
FREYMANN T Recherches physiques
ROLLET T Chimie minérale
Mlle JOSIEN T Chimie SPCN
CHEVALLEY T Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN T Mécanique théorique des fluides
LUCAS G. T Géologie
ALLARD T Chimie physique
BERTHELOT T Physique des particules fondamentales
BRICARD T Météorologie
Mme ALBE-FESSARD T Psycho-physiologie
M. JULIA T Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT T Physico-chimie des rayonnements
MONOD T Chimie du métabolisme
BRUN T Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL T Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG T Mathématiques II E. N. S.
BELLAI T Géologie S. P. C. N.
BOUSSIÈRES T Radiochimie
Mme COUTURE T Thermodynamique et mécanique
FRANCK T Biologie animale CPEM
SCHNELL T Botanique tropicale
STOLKOWSKI T Physiologie générale
ACHER T Chimie biologique
BAUDOUIN T Biologie animale CPEM
BEAUMONT T Biologie animale SPCN
BLAMONT T Géophysique ionosphère
BOUREAU T Botanique
CURIE D. T Physique MGP
DURAND DELGA T Géologie
HELLER T Physiologie végétale
TORTAT T Calcul des probabilités
CAILLEUX T Géologie SPCN
MAGNAN T Physique électricité
DAUDEL T Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET-BRUHAT T Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL T Physiologie générale
LWOF T Microbiologie
SIESTRUNCK T Mécanique physique et expérimentale
CABANNES T Mécanique théorique
CAIRE T Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET T Mécanique des fluides
DELLOUE T Physique de l'exosphère
HOUILLON T Biologie animale
OLIVIER T Astrophysique
SAMUEL T Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)
DE POSSEL T Analyse numérique
CHARLOT T Chimie analytique
CHATELET T Chimie CPEM
MATTIER T Physique SPCN
AUBOIN T Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL T Physique nucléaire et radioactivité
BOUGIS T Biologie végétale marine Villefranche s/mer
RIGAUDY T Chimie SPCN
COLLONGUES T Chimie appliquée
DUBERT T Biochimie
NOZIERES T Chimie organique
CADIOT T Chimie fondamentale
IVANOFF T Océanographie physique
FRANCOIS T Zoologie
TALBOT T Génie chimique
Mme NOUGAREDE T Botanique
BRUHAT T Mathématiques MPC
FOURNET T Electricité générale
DEHEUVELS T Mathématiques propédeutique
FURON T Géologie SPCN
Mme GANS T Génétique
GENEVES T Biologie végétale CPEM
HUPE T Pétrographie
HOLLANDE T Biologie générale
LIONS T Analyse numérique
MAITTE T Chimie organique
NICOLAS T Géologie appliquée
PANIGEL T Biologie générale
RAVIER T Pétrographie
MOREL F. T Physiologie comparée
ROSEAU T Mécanique théorique des fluides
ROUBINE T Electronique E. S. E.
SILBER T Chimie CPEM
UEBERSFELD T Electronique

THIRY T Mécanique céleste
ABELES T Physique SPCN
AMAT T Thermodynamique
BALKANSKI T Physique M. P. C. I
LE CORRE T Electricité
NATAF T Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER T Biologie animale CPEM
BARRAUD T Physique CPEM
DARS T Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT T Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY T Mécanique industrielle
SIGWALT T Chimie SPCN
BLAQUIERE T Automatique
BARUCH T Physique propédeutique
ARNOUX T Physique théorique
SLONINSKY T Génétique
MALLIAVIN T Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR T Chimie propédeutique
BROUSSE T Mécanique théorique
ROSCH T Astronomie
GUY T Physique expérimentale
LAZARD T Mathématiques MPC
MOREL P. T Physique MPC
ARSAC T Programmation
LEFEBVRE T Chimie MPC
BOK T Physique fondamentale
CHAPPEVILLE T Biochimie
BENOIT T Physique CPEM
RIO T Chimie CPEM
JAUZEIN T Géologie ENS
PREVOST G. T Biologie cellulaire
FAVARD P. T Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON T Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI T Chimie CPEM
LEQUEUX T Astronomie
COHEN TANNOUDJI T Physique atomique
HERVE T Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL T Astrophysique
TAVERNIER T Physique PC
DURAND Michel T Biologie animale SPCN
PASCAUD T Physiologie
Mlle PETIT T Biologie animale CPEM
CAGNAC T Electricité
FALK-VAIRANT T Physique nucléaire
KRASNER T Mathématiques
BENZECRI T Statistiques
VINH MAU T Physique M. G. P.
DUQUESNES T Physique CPEM
SCHUTZENBERGER T Programmation
TREMILLON T Chimie MPC
FAYARD T Chimie MPC
BUVET T Chimie CPEM
AUTHIER T Minéralogie et cristallographie
BONNEFILLE T Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO T Biologie végétale
BERGER T Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN T Mathématiques
DEDONDER T Biologie cellulaire
DUFOUR T Electronique I. U. T.
SCHAAL T Chimie CPEM
BAUCHOT T Anatomie comparée
LANCE T BV CPEM
GRAUD T Botanique E. N. S.
HULIN T Physique PC
VIGIER T Génétique
GUERN T Biologie végétale
SLODZIAN T Physique CPEM
LACOMBE T Logique mathématique
TAVLITZKI T Biologie cellulaire
ARVIEU T Physique CPEM
TAXI T B. A. CPEM
COLLENOT T B. A. CPEM
BASSELLIER T Chimie propédeutique
BADOUAL T Electronique I. U. T.
ULRICH T Physiologie végétale appliquée

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POUILLAIN



Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur LAFFITTE qui a bien voulu présider ce Jury, ainsi qu'à M. le Professeur CADIOT et à M. SAJUS qui ont accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je tiens à remercier M. NAVARRE, Président Directeur Général de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, ainsi que M. BUTY, Directeur du Centre d'Etudes Supérieures Moteurs et Applications à l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DU PETROLE ET DES MOTEURS, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

J'exprime mes remerciements à M. PARC, Maître de Recherche à l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE pour ses conseils et suggestions qui ne m'ont jamais fait défaut.

Le témoignage de ma vive gratitude s'adresse à M. BOURDONCLE pour sa contribution efficace dans la réalisation de ce travail et pour l'intérêt constant qu'il n'a cessé d'y porter.

Je remercie enfin les personnes des différents services de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE pour leur aide technique qui m'a été des plus précieuses.

RESUME

Les propriétés anti-oxydantes d'un additif du type alkyl phénate sulfure, couramment employé dans la formulation des huiles moteurs, ont été examinées.

A 120° C, ce produit réagit rapidement avec les radicaux libres, son activité étant égale, sinon supérieure, à celles d'un phénol ou d'une amine aromatique. Cette action est mise en évidence à l'aide d'une réaction d'autoxydation initiée par l'azodicyclohexane nitrile (ADCN). Chaque molécule d'alkyl phénate sulfure apparaît susceptible de capter en moyenne 8 radicaux libres.

D'autre part, cet anti-oxydant favorise la décomposition de l'hydroperoxyde de tertiobutyle, mais de façon moins sensible qu'un dialkyl dithiophosphate de zinc. Les expériences sont réalisées à la température de 110° C, sous atmosphère d'azote et en solution dans l'o-dichlorobenzène. Un schéma réactionnel est proposé en ce qui concerne la décomposition de l'hydroperoxyde par l'alkyl phénate sulfure.

Les effets inhibiteurs de ce même additif ont été examinés à 120° C sur la réaction d'oxydation radicalaire du squalane dans des conditions diverses d'initiation. Lorsque la réaction est initiée par un hydroperoxyde, soit de squalane, soit de cumène, mis en œuvre à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} mol.l⁻¹, l'additif réduit sensiblement la vitesse d'oxydation sans donner lieu à une période d'induction.

En revanche, lorsque la réaction est catalysée par le naphtéate de cuivre, l'activité de l'anti-oxydant se manifeste de façon prépondérante par l'apparition d'une période d'induction. Dans ces conditions, la phényl β naphtylamine s'avère plus active que l'alkyl phénate sulfure.

L'étude cinétique de l'ensemble de ces résultats permet de rendre compte des propriétés anti-oxydantes de l'alkyl phénate sulfure, principalement par sa réactivité vis-à-vis des radicaux libres et secondairement, par son action vis-à-vis des hydroperoxydes et des catalyseurs métalliques.

Les propriétés anti-oxydantes de l'alkyl phénate sulfure, de la phényl β naphtylamine et d'un dialkyl dithiophosphate de zinc sont confirmées et comparées par une série d'essais sur moteur.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
1. STRUCTURE ET CARACTERISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES DES ALKYL PHENATES SULFURES	5
1.1. Généralités	5
1.2. Résultats	7
2. REACTIVITE DE L'ALKYL PHENATE SULFURE VIS-A-VIS DES RADICAUX LIBRES	9
2.1. Généralités	9
2.2. Mode opératoire	10
2.3. Résultats	10
2.4. Interprétation des résultats	13
3. CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DES HYDRO- PEROXYDES EN PRESENCE D'ALKYL PHENATE SULFURE	17
3.1. Généralités	17
3.2. Mode opératoire	17
3.3. Résultats	18
3.4. Interprétation des résultats	22
4. INHIBITION DE LA REACTION D'OXYDATION RADICA- LAIRE DU SQUALANE PAR L'ALKYL PHENATE SULFURE	27
4.1. Réaction initiée par des hydroperoxydes	27
4.2. Réaction catalysée par un sel métallique	36
4.3. Interprétation des résultats	45

5. ETUDE COMPARATIVE DE L'ALKYL PHENATE SULFURE VIS-A-VIS DE LA REACTION D'OXY- DATION D'UNE HUILE DANS UN MOTEUR A ESSENCE PETTER W ₁	59
5.1. Généralités	59
5.2. Evaluation de l'oxydation - Mode opératoire	60
5.3. Résultats	62
5.4. Discussion des résultats	64
CONCLUSION	67
PARTIE EXPERIMENTALE	70
BIBLIOGRAPHIE	72

INTRODUCTION

Aucune machine motrice ne saurait fonctionner de manière sûre et durable sans lubrification. Aussi, l'huile de graissage des moteurs à combustion interne doit être considérée non comme un produit consommable secondaire, mais comme un organe essentiel et intégrant de ces machines, indispensable à leur fonctionnement (58). A cet égard, il est tout à fait légitime de comparer le rôle de l'huile de graissage en mécanique à celui d'un catalyseur en chimie (33) : sans participer à l'effort moteur, elle facilite considérablement le mouvement sans pour autant être consommée de façon sensible. Malheureusement, la durée d'utilisation d'un lubrifiant est obligatoirement limitée en raison de l'altération qu'il subit en cours d'utilisation. Cette altération est imputable d'une part à une pollution extérieure (2, 27, 32, 58), d'autre part, à des modifications chimiques des molécules de l'huile (19, 65, 83), dues principalement à des réactions d'oxydation par l'oxygène de l'air.

La nécessité d'assurer aux huiles de graissage une résistance accrue à l'oxydation est directement liée à l'élévation continue des températures moyennes et maximales des machines thermiques (59). A ce titre, la figure 1 indique les températures maximales susceptibles d'être atteintes dans différentes zones d'un moteur à combustion interne à essence. Actuellement, la masse d'huile dans le carter peut être portée à 140° C, tandis que la température de fond de gorge du premier segment peut atteindre 280° C. Cette évolution, nourrie par la course aux performances, est encore aggravée par certaines conditions d'utilisation de ces machines (traction de remorques ou caravanes, hauts régimes à pleine charge sur autoroute) et par la mise en place des systèmes anti-pollution. Il a été évalué qu'une augmentation de la température de 10° C suffit à doubler, voire tripler, la vitesse d'oxydation d'une huile (80).

En service, l'oxydation de l'huile de graissage apparaît comme un phénomène néfaste, provoquant, ou pour le moins favorisant, une série de manifestations indésirables parmi lesquelles on peut citer la formation d'acides volatils corrosifs, l'apparition de dépôts et de vernis, le gommage des segments, l'épaississement et l'augmentation du point de figeage de l'huile. Ceci justifie l'utilisation générale et intensive d'additifs anti-oxydants, mais aussi détergents dans les huiles de base, lesquelles sont essentiellement constituées de mélanges d'hydrocarbures.

En vue d'interpréter l'activité des additifs anti-oxydants dans les huiles moteur, il convient de considérer que l'autoxydation des hydrocarbures met en jeu des chaînes radicalaires dont l'initiation est assurée en majeure partie par les hydroperoxydes et favorisée par les sels métalliques (8, 37).

En conséquence, un additif anti-oxydant doit posséder un ou plusieurs des modes d'action suivants :

a) Elimination des radicaux libres par une suite de réactions de transfert et de captation. Tel est notamment le cas des phénols et des amines aromatiques (60).

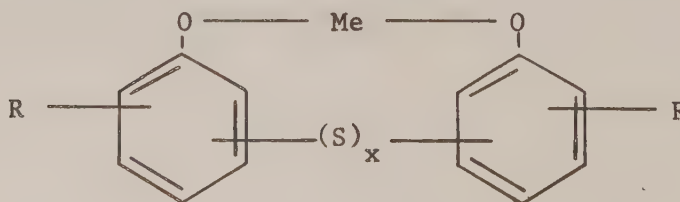
b) Destruction des hydroperoxydes sans conduire à la formation de radicaux libres. Ainsi agissent la plupart des composés organo-soufrés et notamment les dialkyl dithiophosphates métalliques (43).

c) Désactivation des ions métalliques par formation de complexes inactifs (60).

Cependant, la température de certaines pièces du moteur, dont la lubrification est impérative, peut atteindre ou dépasser 200° C ; tel est, en particulier, le cas de la zone de segmentation. Dans ces conditions, il n'apparaît plus possible de maîtriser de façon économique, par le recours aux additifs, l'oxydation de l'huile. Il est alors préférable de lutter contre les manifestations de cette dernière (formation de vernis et d'acides) par d'autres additifs présentant des propriétés de détergence et une réserve d'alcalinité. A ce double titre les alkyl phénates sulfurés sont préconisés depuis plus de vingt ans (63, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78) et demeurent des constituants importants des formulations actuelles.

Bien qu'utilisés généralement comme détergents, ces composés présentent des propriétés anti-oxydantes (22, 34, 66, 81) qui n'ont pas jusqu'ici suscité suffisamment l'intérêt des chercheurs. Elles méritent, à l'évidence, d'être mises à profit dès lors que la stabilité à l'oxydation des huiles moteur devient plus nécessaire.

La structure exacte des alkyl phénates sulfurés demeure assez mal connue et dépend des modalités de leur préparation. Il semble que l'on puisse, en première approximation, les représenter par la formule générale :



Formule I

dans laquelle Me est un métal tel que le calcium ou le baryum, X, le nombre d'atomes de soufre présents dans la molécule, en général égal à 1 ou 2, et R un radical alkyl possédant un nombre d'atomes de carbone égal ou supérieur à 5.

Le pouvoir dispersant des alkyl phénates sulfures s'interprète par la présence dans la molécule d'une part d'un groupe hydrocarboné oléophile, d'autre part d'un groupe polaire (22).

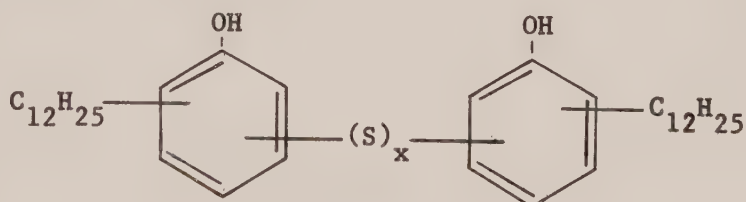
Certains auteurs (31, 38, 42, 54, 82) attribuent l'efficacité des phénates, dans les moteurs, à leur réserve alcaline qui permettrait de neutraliser les acides formés au cours de la combustion.

Nous avons cherché à préciser le mécanisme de l'activité anti-oxydante d'un alkyl phénate sulfure de fabrication industrielle. Dans les mêmes conditions, cette activité a été comparée à celles d'autres additifs anti-oxydants répartis en deux groupes :

1. Des produits dérivés ou parents de l'alkyl phénate sulfuré
2. Des produits dont le mode d'action soit suffisamment bien établi pour permettre des comparaisons valables.

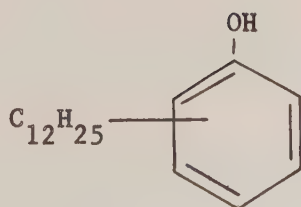
A cet effet, les anti-oxydants retenus sont, d'une part :

- L'alkyl phénate sulfuré,
- Le dodécyl phénol sulfuré :



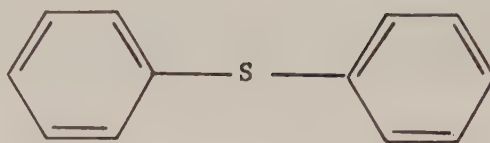
Formule II

- Le dodécyl phénol :



Formule III

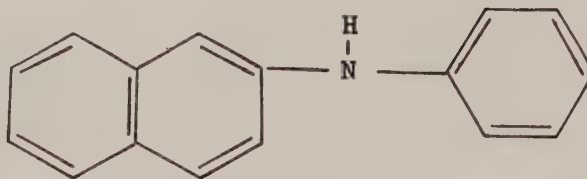
- Le diphényl sulfure :



Formule IV

d'autre part :

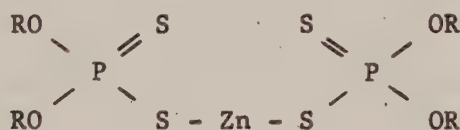
- La phényl β naphthylamine



Formule V

qui agit principalement sur les radicaux libres (28, 61).

- Un dialkyl dithiophosphate de zinc :



Formule VI

qui agit principalement sur les hydroperoxydes (15, 18, 43, 57).

Dans une première étape, on étudie la réactivité de l'alkyl phénate sulfuré vis-à-vis des radicaux libres et des hydroperoxydes, tandis que dans une deuxième étape, on l'engage dans la réaction d'oxydation du squalane (2, 6, 10, 15, 19, 23 - hexaméthyl tétracosane) en présence de systèmes initiateurs variés.

Avant d'entreprendre cette étude, il convient de préciser les caractéristiques physico-chimiques principales de l'alkyl phénate sulfuré utilisé.

1 - STRUCTURE ET CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ALKYL PHENATES SULFURES

1. 1. GENERALITES

L'étude est effectuée avec un alkyl phénate sulfuré industriel. Il est donc important de préciser d'abord les principales caractéristiques physico-chimiques de ce composé et en particulier sa concentration en produit actif car, pour faciliter sa manutention, il est fourni en solution dans une huile minérale fluide.

Avant d'exposer les résultats analytiques obtenus, il est nécessaire de rappeler succinctement quelques notions essentielles concernant les alkyl phénates sulfures et notamment celles relatives à leur préparation et à leur structure.

1. 11. Préparation

L'obtention d'un alkyl phénate sulfuré est généralement réalisée en trois étapes :

a) Préparation de l'alkyl phénol par alkylation du phénol, généralement avec un hydrocarbure oléfinique et en présence de catalyseurs tels que SnCl_4 , HCl (76), SO_4H_2 (71, 72, 73, 74), AlCl_3 (72) et ZnCl_2 (72).

b) L'alkyl phénol est transformé en l'alkyl phénol sulfuré correspondant par sulfuration. La réaction est effectuée soit par le soufre élémentaire, soit par SCl_2 , soit par S_2Cl_2 , selon le type de produit recherché (monosulfure ou polysulfure).

c) Enfin, l'alkyl phénate sulfuré est obtenu par neutralisation de l'alkyl phénol sulfuré, à l'aide du carbure, de l'oxyde ou l'hydroxyde d'un métal polyvalent tel que Ca, Ba, Mg, Sn, . . . etc., les deux premiers étant les plus employés.

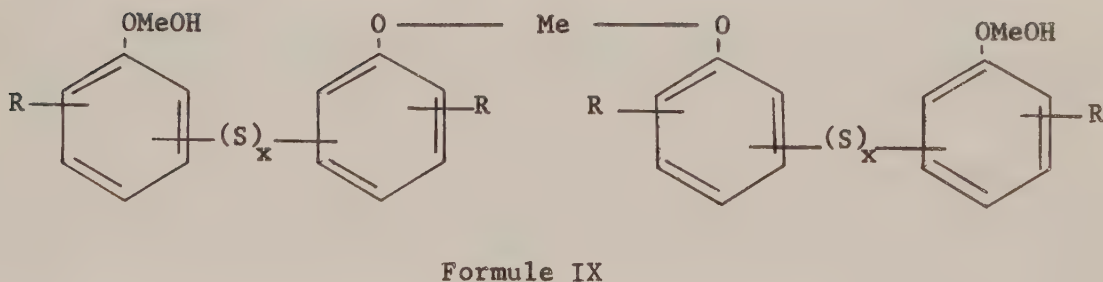
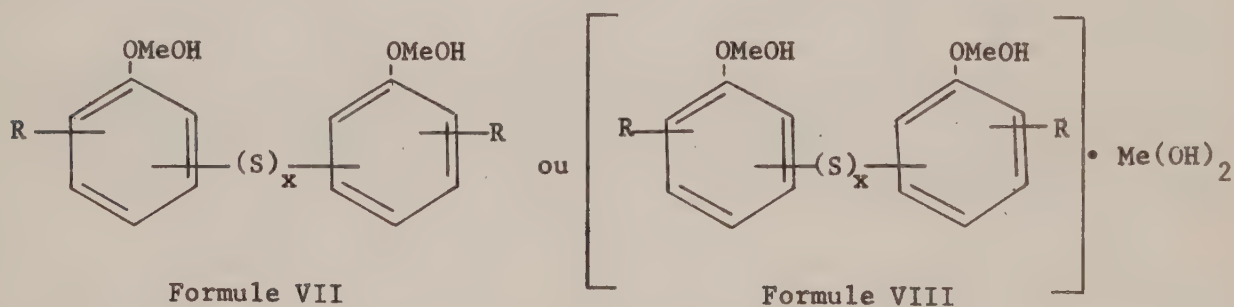
Cette opération est généralement réalisée en présence de l'huile de dilution. Elle peut être accompagnée d'un traitement au CO_2 .

Il est à noter que certains auteurs (77) proposent d'effectuer simultanément sulfuration et neutralisation.

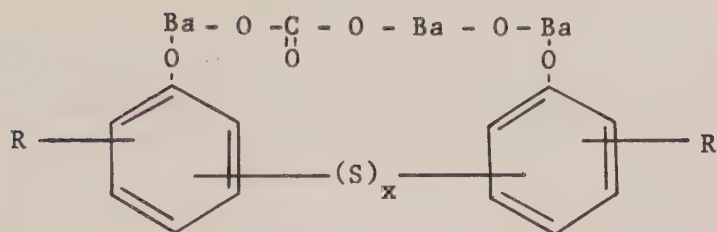
1.12. Structure

La présence dans la molécule d'un groupe alkyl important, linéaire ou ramifié, est destiné à assurer une solubilité suffisante dans les hydrocarbures. Il semblerait que les chaînes latérales les plus couramment utilisées soient comprises entre C_8 et C_{16} .

Les phénates sont basiques par nature ; il semblerait que leur pouvoir détergent s'améliore par incorporation dans leur molécule d'une quantité excédentaire du métal par rapport à la stœchiométrie de la formule I. Les structures suivantes ont été proposées (63, 76) pour en rendre compte :



L'incorporation d'un excès de base est facilitée par le traitement au CO_2 . Le produit ainsi carbonaté, présenterait l'avantage d'être plus stable dans l'huile de dilution. Il peut être représenté (78) par la formule :



Formule X

Il est à noter qu'il existe des alkyl phénates sulfurés contenant un très important excès de métal. Dans ce cas, le métal en excès pourrait être présent sous forme d'une dispersion colloïdale de carbonate (63, 78) qui constitue en fait une réserve d'alcalinité, permettant de neutraliser les acides formés lors de la mise en œuvre du moteur (22, 31, 38, 42, 54, 82).

Il a été observé que les alkyl phénates sulfurés possèdent un pouvoir anti-oxydant supérieur à celui des composés non sulfurés correspondants (74). Il est vraisemblable que le soufre constitue un pont mono ou polysulfuré entre deux noyaux aromatiques.

Cependant, la structure exacte des produits industriels ne semble pas connue avec précision.

1. 2. RESULTATS

L'additif industriel étudié est un alkyl phénate sulfuré de calcium de poids moléculaire voisin de 730.

Afin de déterminer la concentration en produit actif dans la solution commerciale, une dialyse a été effectuée ; cette méthode (40) permet de séparer deux substances de poids moléculaires différents, (ici l'alkyl phénate sulfuré, colloïde d'association de masse moléculaire relativement élevée, de son huile de dilution), grâce à une fine membrane de latex pur. La séparation est effectuée dans un appareil d'extraction, en présence de n-hexane. Ce dernier, maintenu à ébullition, dissout également l'alkyl phénate sulfuré et l'huile de dilution, mais seule cette dernière et éventuellement l'alkyl phénol sulfuré libre, peuvent diffuser au travers de la membrane.

L'alkyl phénate sulfuré, libre d'huile, récupéré dans le concentrat de la dialyse, représente environ 35 à 40 % en poids du produit industriel.

Les résultats analytiques obtenus sont reportés dans le tableau I.

Tableau I

Caractéristiques physico-chimiques de l'alkyl phénate sulfuré utilisé

Désignation de l'analyse	Méthode utilisée	Résultat exprimé en :	Additif industriel	Additif séparé par dialyse
Alcalinité	ASTM D 664-58	mg KOH/g produit	131	
Carbonate de calcium	Dosage du CO ₂ dégagé par action de HCl	% en poids	6, 3	18, 75
Cendres sulfatées	ASTM D 874-63	% en poids	18, 05	44, 35
Calcium	Calculé à partir des cendres sulfatées	% en poids	5, 3	13
Soufre organique	Zimmermann par fusion au potassium	% en poids	2, 7	6, 34
Soufre sous forme de sulfure	Dosage du H ₂ S dégagé par action de HCl	% en poids	nul	nul

2 - REACTIVITE DE L'ALKYL PHENATE SULFURE VIS-A-VIS DES RADICAUX LIBRES

2. 1. GENERALITES

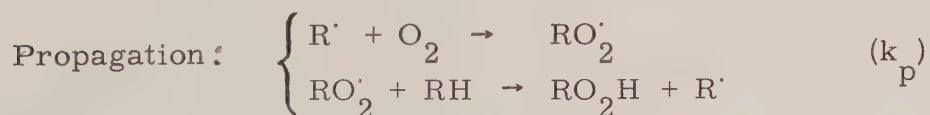
Si l'on désire mettre en évidence au cours d'une oxydation l'activité de l'additif vis-à-vis des seuls radicaux libres, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales telles que son action éventuelle sur les peroxydes ne perturbe pas les mesures. En conséquence, nous avons étudié l'influence du phénate sulfure sur l'oxydation à initiation contrôlée d'un hydrocarbure pur, le squalane. L'initiation de la réaction est réalisée à l'aide de l'azodicyclohexane nitrile (ADCN) dont la vitesse de décomposition en radicaux libres est pratiquement indépendante du milieu et ne dépend que de sa concentration et de la température (79), soit :

$$V_d(\text{ADCN}) = 5,24 \cdot 10^{16} e^{-\frac{35\,400}{RT}} [\text{ADCN}] \quad (\text{Equation 1})$$

En admettant que la décomposition de l'initiateur, en solution dans un hydrocarbure, s'effectue avec un rendement de 0,7 en radicaux libres (79), la vitesse d'initiation a pour expression :

$$V_i = 1,4 V_d(\text{ADCN}) \quad (\text{Equation 2})$$

Si l'on opère à des avancements faibles, en présence d'ADCN et en l'absence d'inhibiteur, il est légitime de négliger l'action initiatrice de l'hydroperoxyde formé. Pour des pressions d'oxygène suffisantes et conformément à la théorie de Bolland (8) le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure RH s'écrit :



Ce mécanisme, très général au processus d'initiation près (51, 52), conduit à l'expression suivante de la vitesse lorsque les chaînes sont suffisamment longues :

$$-\frac{dO_2}{dt} \simeq k_p \cdot k_t^{-1/2} V_i^{1/2} [RH] \quad (\text{Equation 3})$$

2. 2. MODE OPERATOIRE

On prépare une solution de l'inhibiteur dans le squalane. Cette solution est versée dans le réacteur, maintenu à 120° C. Lorsque l'équilibre thermique est de nouveau atteint, l'ADCN est introduit à l'aide de la coupelle (fig. 2) et la mesure commence.

2. 3. RESULTATS

Avant d'étudier l'influence de l'alkyl phénate sulfuré sur l'oxydation du squalane initiée par l'ADCN, il est important de mesurer, dans les conditions expérimentales choisies, les vitesses initiales d'oxydation du squalane, d'une part en régime purement thermique, d'autre part, en présence de diverses concentrations en ADCN.

A 120° C et en présence d'oxygène pur, la vitesse initiale d'absorption d'oxygène par le squalane peut être estimée à $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La vitesse d'oxydation de ce même hydrocarbure est considérablement augmentée par adjonction de faibles quantités d'ADCN, la réaction étant sensiblement d'ordre 1/2 par rapport à l'initiateur (48). Ce dernier résultat est conforme à l'équation 3. Aussi bien en ce qui concerne la réaction purement thermique que celle initiée par l'ADCN, nous avons mesuré des sélectivités en oxygène actif supérieures à 90 % pour des avancements inférieurs à 1 %. L'avancement de la réaction est calculé en admettant qu'une molécule d'oxygène transforme une molécule d'hydrocarbure. Les dosages de l'hydroperoxyde sont effectués par la méthode classique à l'iodure de potassium (47).

2.31. Influence de la concentration en inhibiteur

Lorsqu'on réalise l'oxydation du squalane en présence d'alkyl phénate sulfuré et d'ADCN, la réaction ne démarre qu'après une certaine période d'induction durant laquelle aucune absorption d'oxygène n'est observée.

Après cette période d'induction, la réaction d'oxydation demeure partiellement inhibée durant un temps relativement court. Pour le calcul de l'absorption d'oxygène, il est évidemment tenu compte de l'azote dégagé au cours de la décomposition de l'ADCN (79).

Connaissant d'une part la concentration initiale C_0 en ADCN, d'autre part la valeur de la période d'induction, t , il est possible de calculer le nombre de radicaux libres fournis par l'initiateur durant ce temps t . En effet, lorsque la période d'induction est terminée, la concentration résiduelle en ADCN (C_t) est obtenue par la loi de décomposition de ce dernier (41) :

$$\log \frac{C_0}{C_t} = \frac{k_d}{2,3} \cdot t$$

et par conséquent :

$$\text{Nombre de radicaux fournis} = 1,4 (C_0 - C_t) \quad (\text{Equation 4})$$

La droite 1 de la figure 3 représente le nombre de radicaux fournis au cours de la période d'induction en fonction de la teneur en inhibiteur.

Lorsque la période d'induction est achevée, on observe l'oxydation du squalane dont la sélectivité en oxygène actif est supérieure à 70 % pour des avancements inférieurs à 1 %.

2.32. Influence de la température

L'influence de la température sur la durée de la période d'induction a été examinée entre 110 et 130° C. Les résultats sont présentés dans le tableau II.

Tableau II

Influence de la température sur la durée de la période d'induction

$$[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}, [\text{ADCN}] = 2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}, \\ [\text{Alkyl phénate sulfuré}] = 1,8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Température (°C)	Période d'induction (sec.)
110	3 072
115	1 362
120	738
125	324
130	162

Il est possible d'appliquer la loi d'Arrhénius à l'inverse de la période d'induction (41). En effet, cette dernière peut être considérée comme le temps nécessaire pour transformer la quantité d'inhibiteur initialement introduite. Les résultats du tableau II permettent d'évaluer l'énergie d'activation apparente à 43 Kcal. mol.⁻¹.

2.33. Influence de la nature de l'anti-oxydant

Les différents anti-oxydants retenus sont engagés au taux de $2,25 \cdot 10^{-3}$ mol. l⁻¹ dans la réaction d'oxydation du squalane, à 120° C, initiée par $2 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹ d'ADCN. Après la période d'induction, la réaction est poursuivie jusqu'à absorption de $3,3 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹ d'oxygène moléculaire. Les résultats obtenus figurent sur le tableau III. Ils s'expriment par la valeur de la période d'induction, le nombre de radicaux libres captés (n) par molécule d'inhibiteur durant cette période et, enfin, par la sélectivité en oxygène actif de la réaction d'oxydation.

Tableau III

Influence des inhibiteurs
sur la réaction d'oxydation du squalane initiée par l'ADCN

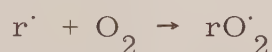
T = 120° C, [Squalane] = 1,9 mol. l⁻¹, [ADCN] = $2 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹,
[Anti-oxydant] = $2,25 \cdot 10^{-3}$ mol. l⁻¹

Anti-oxydant	Période d'induction (mn)	n	Sélectivité en oxygène actif (%)
Aucun	0	0	99,3
Alkyl phénate sulfuré	19,3	8	78,7
Dodécyl phénol sulfuré	5,7	4	69,1
Dodécyl phénol	9,2	5	97,0
Diphényl sulfuré	0	0	99,4
Dialkyl dithiophosphate de zinc	2,9	2	60,9
Phényl β naphtylamine	11,3	6	87,3

2. 4. INTERPRETATION DES RESULTATS

2.41. Activité de l'alkyl phénate sulfure

Les expériences précédentes ont été réalisées en mettant en œuvre un initiateur de type azonitrile. Il est connu (79) que les azonitriles fournissent des radicaux libres à une vitesse sensiblement indépendante de la nature du milieu. L'inhibition observée résulte donc de la captation des radicaux libres par l'alkyl phénate sulfure. L'affinité de ce dernier vis-à-vis des radicaux libres est très importante. En effet, durant la période d'induction la quantité d'oxygène absorbée est sensiblement nulle. Cela signifie que la réaction des radicaux $r^\cdot$ issus de l'initiateur, avec l'alkyl phénate sulfure est prépondérante vis-à-vis de leur réaction avec l'oxygène. Or, on sait que cette dernière :



est, elle-même, très rapide (8).

Il convient d'autre part, de remarquer que la pente de la droite 1 de la figure 3 permet de préciser qu'une molécule d'alkyl phénate sulfure capte dans ces conditions environ 8 radicaux libres.

En principe, l'alkyl phénate sulfure ne présente pas de site actif vis-à-vis des radicaux libres. Il a, cependant, été constaté par spectrométrie infrarouge la présence d'une faible proportion de composé phénolique libre dans le phénate industriel, probablement sous forme de phénol sulfure. Cette faible quantité ne saurait pourtant expliquer la remarquable réactivité du produit vis-à-vis des radicaux libres.

Il est possible de rendre compte de l'action anti-oxydante des composés phénoliques à l'aide de 2 mécanismes (50) :

a) Le premier fait intervenir en première étape l'attaque de l'hydrogène labile, suivie par une réaction de captation (9) :



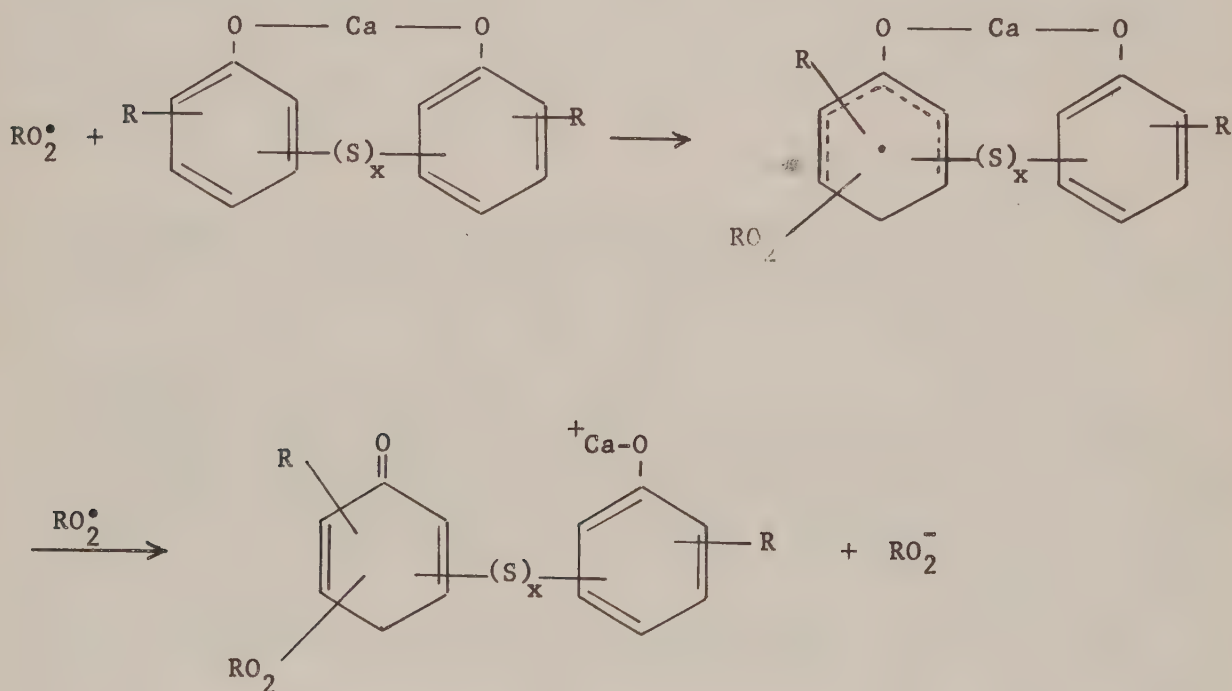
Etant donné que les phénates ne possèdent pas d'hydrogène labile, il ne semble pas que cette théorie leur soit applicable.

b) Le second mécanisme fait intervenir la séquence de réactions suivante (10) :

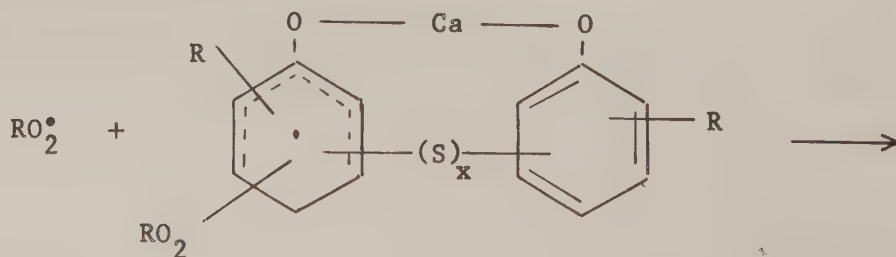


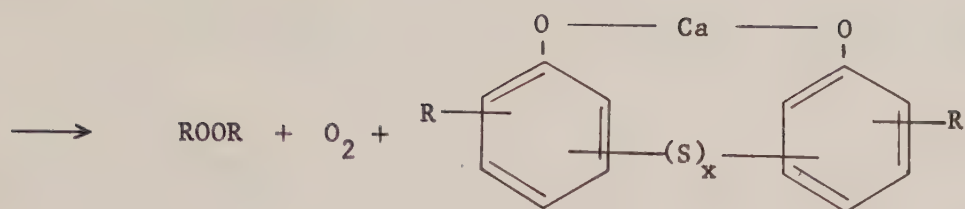
et s'appuie sur une série d'observations telles que l'influence isotopique et la nature des produits formés (10).

Cette théorie permet de rendre compte de l'élimination des radicaux libres par l'alkyl phénate sulfure, par exemple à l'aide des réactions suivantes :



Au cours de cette dernière étape, peut se produire une certaine régénération de l'inhibiteur, par exemple grâce à la réaction concurrente suivante :





laquelle s'accorde avec le nombre de 8 radicaux libres éliminés par une seule molécule d'alkyl phénate sulfure.

D'autre part, il a été montré (17) que la nature du milieu est en relation avec le nombre élevé de radicaux libres captés par certains inhibiteurs (Inh). Ainsi, à 125° C, dans le squalane, le ditertiobutyl paracrésol peut capter jusqu'à 11 radicaux libres (17). Ce nombre (n) est sensiblement diminué lorsque le squalane est dilué par le chlorobenzène (17).

Lorsque nous diluons le squalane par un solvant inerte tel que l'o-dichlorobenzène, nous observons également une diminution du nombre de radicaux libres captés aussi bien en ce qui concerne l'alkyl phénate sulfure que le ditertiobutyl paracrésol. Ces résultats apparaissent sur la figure 3 et le tableau IV.

Tableau IV

Influence de la nature du milieu
sur le nombre de radicaux libres captés

T = 120° C

Milieu	Nombre de radicaux libres captés par molécule d'inhibiteur	
	ditertiobutyl paracrésol	alkyl phénate sulfure
Squalane 100 %	6, 2	8
{ Squalane 40 % { o-dichlorobenzène 60 %	2, 6	3, 3

Quel que soit l'inhibiteur, le rapport du nombre de radicaux désactivés dans le squalane et dans le mélange squalane + o-dichlorobenzène est sensiblement égal à 2, 4. Ainsi le classement des inhibiteurs ne paraît pas dépendre de la nature du milieu.

Les produits obtenus par réaction de l'alkyl phénate sulfure avec les radicaux libres n'ont pas été déterminés. Dans ces mêmes conditions, on sait que certains anti-oxydants phénoliques donnent naissance à des inhibiteurs faibles, c'est-à-dire peu réactifs vis-à-vis des radicaux libres (9). Par exemple, l'hydroquinone est transformée en benzoquinone. L'apparition d'un inhibiteur faible par dégradation de l'alkyl phénate sulfure rend compte de l'inhibition partielle de la réaction d'oxydation après la période d'induction.

2.42. Influence de la nature de l'anti-oxydant

Les résultats du tableau III montrent que les anti-oxydants efficaces en présence de radicaux libres sont l'alkyl phénate sulfure, le dodécyl phénol sulfure, le dodécyl phénol et la phényl β naphtylamine. En revanche, le dialkyl dithiophosphate de zinc et le diphényl sulfure n'ont, à cet égard, qu'une réactivité respectivement limitée et nulle. La désactivation des radicaux libres par les dialkyl dithiophosphates de zinc a fait l'objet d'une étude très complète (14).

Du point de vue pratique, ces essais mettent en évidence l'intérêt de la salification des fonctions phénol. En effet, le pouvoir inhibiteur vis-à-vis des radicaux libres s'établit comme suit :

alkyl phénate sulfure > dodécyl phénol sulfure $\simeq$ dodécyl phénol.

La présence du pontage par le soufre n'apporte pas d'amélioration, malgré l'apparition de deux noyaux phénoliques dans la molécule. Ce résultat est à rapprocher de l'inactivité du diphényl sulfure.

La sélectivité en oxygène actif de la réaction d'oxydation qui s'établit après la période d'induction met en évidence les activités du dialkyl dithiophosphate de zinc, du dodécyl phénol sulfure et de l'alkyl phénate sulfure pour la décomposition de l'hydroperoxyde de squalane.

3 - CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DES HYDROPEROXYDES EN PRESENCE D'ALKYL PHENATE SULFURE

3. 1. GENERALITES

On sait que les hydroperoxydes formés lors de la réaction d'oxydation des hydrocarbures se décomposent en libérant des radicaux libres, lesquels sont susceptibles de promouvoir de nouvelles chaînes radicalaires d'oxydation, dites branchées par dégénérescence.

Il apparaît dès lors qu'une inhibition efficace des réactions d'auto-xydation purement thermiques peut être obtenue par destruction des hydroperoxydes en produits inactifs, à l'aide d'un anti-oxydant approprié, tel qu'un dialkyl dithiophosphate de zinc (43). Il était donc intéressant de préciser l'influence de l'alkyl phénate sulfure étudié sur les composés peroxydiques.

A cet effet, nous avons utilisé une solution contenant 75 % d'hydroperoxyde de tertibutyle et 25 % de peroxyde de ditertibutyle. Dans ce qui suit, il sera désigné indifféremment par ROOH, l'ensemble de l'oxygène actif, c'est-à-dire dosable par IK, présent dans la solution.

Pour ces expériences, l'o-dichlorobenzène a été retenu comme solvant en raison de sa très faible oxydabilité.

3. 2. MODE OPERATOIRE

La solution peroxydique et l'additif sont mélangés dans un solvant inerte, l'o-dichlorobenzène. Cette solution est alors placée dans un réacteur maintenu à la température constante de 110° C et sous atmosphère d'azote.

Des prélèvements, effectués à des instants déterminés, permettent de suivre au cours du temps la disparition de l'oxygène actif, par iodométrie (47).

On déduit de ces mesures la vitesse initiale de disparition de l'oxygène actif (V_{d_0}).

3. 3. RESULTATS

La température étant maintenue constante et égale à 110° C, pour l'ensemble des expériences, nous avons étudié l'influence de paramètres susceptibles d'agir sur la vitesse initiale de décomposition de l'hydroperoxyde.

3. 31. Décomposition purement thermique

Avant d'examiner l'influence de l'alkyl phénate sulfure sur la décomposition de l'hydroperoxyde, il est nécessaire de préciser la valeur de la vitesse de décomposition purement thermique de ce dernier dans les conditions opératoires retenues pour la suite des essais.

A partir d'une certaine concentration, la plupart des hydroperoxydes se décomposent, en régime purement thermique, selon l'ordre 2 (4). C'est ce que nous avons observé dans le cas de l'hydroperoxyde du tertiobutyle, ainsi que le montre le tableau V.

Tableau V

Influence de la concentration en hydroperoxyde de tertiobutyle sur sa vitesse initiale de décomposition

T = 110° C

$[\text{ROOH}]. 10^2$ mol. l ⁻¹	$V_{d_0}. 10^6$ mol. l ⁻¹ . s ⁻¹	$\frac{V_{d_0}}{[\text{ROOH}]^2} . 10^1$ mol ⁻¹ . l. s ⁻¹
1, 14	0, 37	2, 85
2, 12	1, 31	2, 91
3, 11	2, 68	2, 77
3, 87	4, 06	2, 71
4, 90	6, 31	2, 63
5, 88	9, 44	2, 73

Dans les expériences ultérieures, nous avons toujours tenu compte de cette décomposition purement thermique, afin de ne prendre en considération que les seuls effets imputables à l'action de l'alkyl phénate sulfure.

3.32. Influence de la concentration en inhibiteur

La température étant fixée à 110° C et l'hydroperoxyde présent dans l'o-dichlorobenzène au taux de $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, nous avons fait varier la teneur en inhibiteur de 1,12 à $6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Sur la figure 4, nous avons porté la vitesse initiale de disparition de l'oxygène actif (corrigée de la vitesse thermique) en fonction de la teneur en inhibiteur.

3.33. Influence de la concentration en hydroperoxyde

A 110° C, nous avons étudié l'influence de la concentration en hydroperoxyde sur sa vitesse initiale de décomposition et ce pour trois concentrations différentes en inhibiteur : 2,25, 4,5 et $6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Les résultats sont représentés par la figure 5.

3.34. Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse initiale de disparition de l'oxygène actif a été examinée entre 100 et 120° C. Les résultats figurent sur le tableau VI.

Tableau VI
Influence de la température
sur la vitesse initiale de composition de ROOH

$$[\text{Alkyl phénate sulfure}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}, \quad [\text{ROOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Température °C	$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \cdot 10^5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
100	2,30
105	2,66
110	3,12
115	3,40
120	3,77

En présence d'alkyl phénate sulfure, la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de tertibutyle est peu influencée par l'élévation de la température.

Par application de la loi d'Arrhénius aux valeurs de la vitesse initiale de disparition de l'oxygène actif, on obtient une énergie d'activation apparente de 7 Kcal. mol⁻¹.

3.35. Influence de la nature de l'hydroperoxyde

Dans les mêmes conditions que précédemment, l'activité de l'alkyl phénate sulfure a été examinée vis-à-vis de l'hydroperoxyde de cumène et de l'hydroperoxyde de squalane. Ce dernier a été préparé au laboratoire par autoxydation en régime purement thermique de l'hydrocarbure correspondant à 100° C.

Les vitesses initiales de disparition de l'oxygène actif, ainsi obtenues, figurent dans le tableau VII. Pour chacun des systèmes, l'effet de l'anti-oxydant s'exprime par le rapport des vitesses initiales avant et après introduction d'alkyl phénate sulfure. Cet effet est sensiblement équivalent vis-à-vis des hydroperoxydes de cumène et de tertibutyle, et inférieur envers l'hydroperoxyde de squalane.

Tableau VII

Influence de la nature de l'hydroperoxyde
sur l'activité de l'alkyl phénate sulfure

T = 110° C, [ROOH]₀ = 5. 10⁻² mol.l⁻¹, solvant : o-dichlorobenzène

Hydroperoxyde de :	Vd ₁ . 10 ⁶ * mol. l ⁻¹ . s ⁻¹	Vd ₂ . 10 ⁶ ** mol. l ⁻¹ . s ⁻¹	Vd ₂ /Vd ₁
Tertibutyle	6, 66	31, 20	4, 68
Cumène	5, 02	23, 31	4, 60
Squalane	8, 33	18, 66	2, 23

* vitesse initiale de disparition de l'oxygène actif en l'absence d'inhibiteur

** vitesse initiale de disparition de l'oxygène actif en présence de 4.10⁻³ mol. l⁻¹ d'alkyl phénate sulfure.

3.36. Influence de la nature de l'anti-oxydant

L'hydroperoxyde de tertiobutyle, en solution dans l'o-dichlorobenzène à raison de $5 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹, est mis en présence de chacun des anti-oxydants retenus, introduits dans le mélange à la concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ mol. l⁻¹. Les expériences sont réalisées sous atmosphère d'azote. La figure 6 indique l'évolution au cours du temps de l'oxygène actif contenu dans la solution. Le dialkyl dithiophosphate de zinc et l'alkyl phénate sulfure sont particulièrement efficaces.

Le tableau VIII présente la vitesse initiale de décomposition de l'hydroperoxyde de tertiobutyle en présence de chacun des anti-oxydants.

Tableau VIII

Influence de la nature de l'anti-oxydant
sur la vitesse initiale de décomposition
de l'hydroperoxyde de tertiobutyle

T = 110° C, solvant : o-dichlorobenzène, Atmosphère d'azote
[ROOH]₀ = $5 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹ [Anti-oxydant] = $4 \cdot 10^{-3}$ mol. l⁻¹

Anti-oxydant	Vd ₀ . 10 ⁶ mol. l ⁻¹ . s ⁻¹
Aucun	6, 6
Alkyl phénate sulfure	31, 2
Dodécyl phénol sulfure	10, 5
Dodécyl phénol	8, 33
Diphényl sulfure	9, 83
Dialkyl dithiophosphate de zinc	62, 9
Phényl β naphtylamine	8, 70

3.37. Epuisement de l'anti-oxydant

Ainsi que l'atteste la figure 6, la teneur en oxygène actif de la solution d'hydroperoxyde décroît très sensiblement au cours du temps en présence soit de dialkyl dithiophosphate de zinc, soit d'alkyl phénate sulfure. Corrélativement, la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde diminue au cours du temps en raison :

1. de la diminution de la concentration de l'hydroperoxyde,
2. de la consommation de l'anti-oxydant.

Afin de mettre en évidence ce second paramètre, indépendamment du premier, la teneur initiale en hydroperoxyde est restaurée à intervalles de temps déterminés et la vitesse de décomposition est alors mesurée. Il est dès lors possible d'obtenir la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde, mesurée pour des concentrations identiques (6.10^{-2} mol. l^{-1}) en fonction de l'avancement de la réaction. Ces résultats sont donnés par la figure 7.

Ainsi, l'activité, initialement supérieure du dialkyl dithiophosphate de zinc, décroît rapidement en fonction de l'avancement de la réaction, à telle enseigne que pour des avancements suffisants l'alkyl phénate sulfure se montre plus efficace.

3.4. INTERPRETATION DES RESULTATS

3.41. Description de la vitesse de réaction

Dans la limite des concentrations en réactifs utilisées et en considérant les figures 4 et 5, on est amené à présenter les conclusions suivantes:

- a) Pour des concentrations en hydroperoxyde supérieures à 3.10^{-2} mol. l^{-1} :
- l'ordre de la réaction est unitaire par rapport à l'inhibiteur ; les mesures ayant été effectuées en présence de $4,6.10^{-2}$ d'hydroperoxyde ;
 - l'ordre de la réaction est nul par rapport à la concentration en hydroperoxyde.

Par conséquent, dans ces conditions, la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde par l'inhibiteur vérifie la relation :

$$V_{d_o} = k [\text{Inh}] \quad (\text{Equation 5})$$

si $[\text{ROOH}] \geq 3.10^{-2}$ mol. l^{-1} .

b) Pour les concentrations en hydroperoxyde inférieures à 3.10^{-2} mol. l^{-1} , les vitesses de décomposition sont inférieures à celles prévues par l'équation 5.

Enfin, il est à noter que la forme des courbes de la figure 5 ne doit pas être attribuée à une influence particulière du solvant. En effet, lorsque l'o-dichlorobenzène est remplacé par le n-octane, peu oxydable dans ces conditions, la vitesse initiale de décomposition de l'hydroperoxyde tend également vers une limite pour des concentrations suffisantes, comme l'indique le tableau IX. Toutefois cette vitesse limite est légèrement inférieure à celle observée avec l'o-dichlorobenzène.

Tableau IX
Ordre par rapport à l'hydroperoxyde
(solvant n-octane)

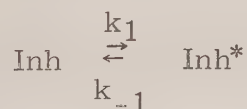
T = 110° C [Alkyl phénate sulfure] = $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol. l⁻¹

[ROOH]. 10 ² mol. l ⁻¹	Vd _o . 10 ⁶ mol. l ⁻¹ . s ⁻¹
2, 02	1, 61
3, 01	1, 67
4, 05	1, 68
4, 90	1, 68
6, 00	1, 70

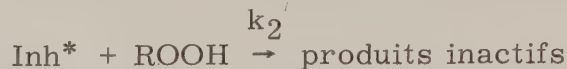
3.42. Mécanisme de la réaction

Des considérations précédentes, il ressort que la réaction étudiée ne saurait s'accorder avec un mécanisme simple. En effet, elle ne répond pas à un ordre défini par rapport à l'hydroperoxyde : il est trop évident que l'ordre zéro observé pour les concentrations en hydroperoxyde supérieures à $3 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹ doit correspondre à une dégénérescence de l'ordre et, par tant, que la relation 5 n'est qu'une bonne approximation d'une expression plus générale de la vitesse qu'il convient de préciser.

L'ensemble des résultats expérimentaux conduit à proposer pour la réaction un mécanisme comportant un équilibre lent suivi d'une réaction rapide. Dans cette hypothèse, l'alkyl phénate sulfure serait en équilibre lent entre deux formes dont l'une seulement serait active vis-à-vis des hydroperoxydes (Inh*) :



Inh* réagit rapidement avec les hydroperoxydes :



Ainsi la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde par l'alkyl phénate sulfure a pour valeur :

$$V_{d_o} = k_2 [\text{ROOH}] [\text{Inh}^*]$$

Or, Inh* doit être considéré comme une espèce fugace et par conséquent, nous lui appliquons le principe du régime quasi-stationnaire qui consiste à écrire qu'à tout instant Inh* est consommé aussi vite qu'il est produit :

$$\frac{d[\text{Inh}^*]}{dt} = k_1 [\text{Inh}] - k_{-1} [\text{Inh}^*] - k_2 [\text{Inh}^*] [\text{ROOH}] = 0$$

il vient :

$$[\text{Inh}^*] = \frac{k_1 [\text{Inh}]}{k_{-1} + k_2 [\text{ROOH}]}$$

et donc :

$$V_{d_o} = \frac{k_1 k_2 [\text{Inh}] [\text{ROOH}]}{k_{-1} + k_2 [\text{ROOH}]} \quad (\text{Equation 6})$$

L'équation 6 se simplifie considérablement lorsque $k_{-1} \ll k_2 [\text{ROOH}]$, ceci ne pouvant être vérifié que pour des concentrations en hydroperoxyde suffisamment élevées. Si tel est le cas, on peut en bonne approximation écrire :

$$V_{d_o} = k_1 [\text{Inh}] \quad (\text{Equation 7})$$

Nous avons vu que cette expression de la vitesse est vérifiée expérimentalement pour des teneurs en hydroperoxyde supérieures à $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$ (cf. équation 5). Il est possible à partir de la pente de la figure 4 de préciser la valeur de k_1 , soit :

$$k_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans le domaine où ne s'applique plus la cinétique simplifiée ($[\text{ROOH}] < 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$), la vitesse de la réaction doit être régie par l'équation 6.

Or, cette dernière s'écrit encore :

$$\frac{1}{V_{d_o}} = \left(\frac{k_{-1}}{k_1 k_2 [\text{ROOH}]} + \frac{1}{k_1} \right) [\text{Inh}]^{-1} \quad (\text{Equation 8})$$

L'équation 8 prévoit que $\frac{1}{V_{d_o}}$ est une fonction linéaire de $[\text{Inh}]^{-1}$

lorsque la concentration en hydroperoxyde est constante. Ceci a été vérifié expérimentalement pour deux concentrations en hydroperoxyde, 1.10^{-2} et $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (fig. 8).

Les pentes de la figure 8 ont pour valeur :

$$\frac{k_{-1}}{k_1 k_2 [\text{ROOH}]} + \frac{1}{k_1}$$

et permettent par conséquent d'estimer la valeur du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2}$ soit :

$$\frac{k_{-1}}{k_2} \approx 5.10^{-3}$$

Ainsi k_{-1} est 200 fois plus faible que k_2 ; ceci est en bon accord avec le fait que k_{-1} devient rapidement négligeable devant $k_2 [\text{ROOH}]$ pour des valeurs de $[\text{ROOH}]$ suffisamment élevées.

L'originalité d'un tel mécanisme pourrait apporter des avantages décisifs quant à l'épuisement de l'alkyl phénate sulfure. En effet, ce dernier n'est pas engagé "en totalité" mais pratiquement "à la demande", en vertu de l'équilibre lent qui régit l'apparition de sa forme active.

3.43. Influence de la nature de l'anti-oxydant

Les résultats du tableau VIII montrent que le classement de l'activité des anti-oxydants envers la décomposition d'un hydroperoxyde est très différent de celui observé pour la captation des radicaux libres. En effet, le dodécyl phénol et la phényl β naphtylamine qui sont des capteurs de radicaux remarquables, se montrent très peu efficaces envers l'hydroperoxyde de tertibutyle et sont largement distancés à cet égard par le dialkyl dithiophosphate de zinc et l'alkyl phénate sulfure. Ici encore, l'intérêt de la neutralisation par la chaux des fonctions phénol apparaît, comme dans le cas de la captation des radicaux libres. L'alkyl phénate sulfure est sensiblement

trois fois plus actif vis-à-vis de l'hydroperoxyde que le dodécyl phénol sulfure. L'activité de ce dernier peut être considérée comme la somme de celles du dodécyl phénol et du diphényl sulfure :

$$\text{Alkyl phénate sulfure} \gg \text{Dodécyl phénol sulfure} = \\ \text{Dodécyl phénol} + \text{Diphényl sulfure}$$

Ainsi l'alkyl phénate sulfure allie une excellente réactivité vis-à-vis des hydroperoxydes à une importante captation de radicaux libres, cette deuxième fonction venant d'ailleurs renforcer la première. En effet, bien qu'initialement moins actif que le dialkyl dithiophosphate de zinc, l'alkyl phénate sulfure s'épuise moins rapidement que ce dernier au cours de la réaction, comme le montre la figure 7. Cette résistance particulière peut être attribuée à l'élimination des radicaux libres produits par décomposition thermique d'une fraction de l'hydroperoxyde engagé. On sait que ces derniers sont susceptibles de détruire les dialkyl dithiophosphates de zinc (15).

4. INHIBITION DE LA REACTION D'OXYDATION RADICALAIRE DU SQUALANE PAR L'ALKYL PHENATE SULFURE

L'action inhibitrice globale de l'alkyl phénate sulfure a été étudiée sur la réaction d'autoxydation du squalane. Dans ces conditions, l'anti-oxydant agit en mettant en œuvre de façon simultanée ses deux fonctions définies précédemment : réactivité vis-à-vis des radicaux libres, pouvoir destructeur vis-à-vis des hydroperoxydes.

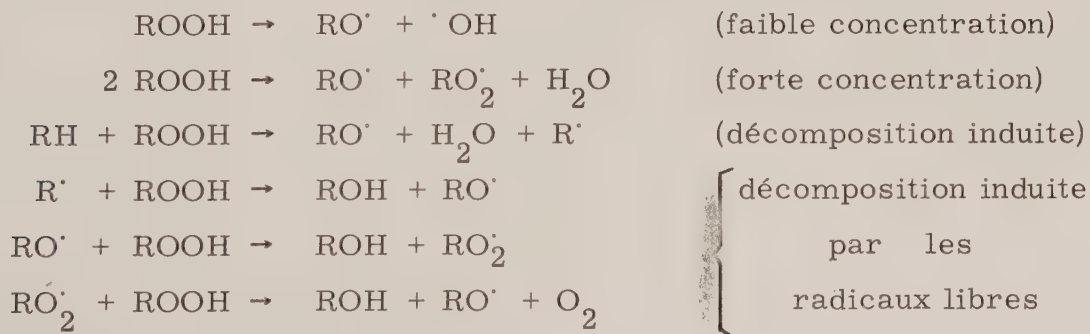
La réaction d'oxydation peut être soit initiée par un hydroperoxyde, soit thermosensibilisée par un sel métallique soluble.

4. 1. REACTION INITIEE PAR DES HYDROPEROXYDES

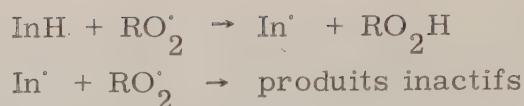
4. 11. Généralités

Les hydroperoxydes peuvent être utilisés pour initier les autoxydations en phase liquide (4, 55). Leur effet inducteur s'interprète par leur décomposition en radicaux libres. Cette décomposition est influencée par la nature du solvant (23, 30, 64, 67) et la concentration (29). En général, les hydroperoxydes se décomposent selon l'ordre 1 à faible concentration (20, 26, 56, 68) puis selon l'ordre 2 pour des concentrations suffisantes. Les radicaux libres et certaines molécules donnent lieu à une décomposition induite (23, 37).

L'hydroperoxyde est susceptible de conduire à la formation de radicaux libres par les réactions suivantes :



Un inhibiteur (InH) peut se montrer actif en réagissant avec les radicaux libres présents, suivant le schéma :



Si la réaction est déjà déclenchée ou initiée dès le départ par un hydroperoxyde, il peut également agir par destruction de l'hydroperoxyde présent sans conduire à la formation de radicaux libres :



Il est à remarquer qu'indépendamment de son mode d'action, l'inhibiteur doit être peu réactif avec l'oxygène libre de l'air, afin d'éviter sa destruction par cette voie.

4.12. Mode opératoire

Les essais sont réalisés à 120° C. Les hydroperoxydes de squalane et de cumène ont été retenus en raison de leur relative stabilité à cette température. L'hydroperoxyde de squalane utilisé a été préparé au laboratoire par autoxydation du squalane.

La solution peroxydique et l'inhibiteur sont mélangés dans le squalane. Cette solution est alors versée dans le réacteur sous atmosphère d'oxygène. Les mesures d'absorption d'oxygène commencent lorsque l'équilibre thermique est de nouveau établi.

4.13. Résultats

L'influence des paramètres susceptibles d'agir sur la vitesse initiale de la réaction d'oxydation du squalane, a été examinée. A 120° C et en présence d'oxygène, le squalane pur s'oxyde avec une vitesse initiale très réduite, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les mesures sont limitées à des avancements faibles, inférieurs à 3 %. L'oxygène actif est dosé en début et en fin de réaction.

4.131. Réaction initiée par l'hydroperoxyde de squalane

L'action inhibitrice de l'alkyl phénate sulfure vis-à-vis de cette réaction a été étudiée à 120° C, l'initiateur étant présent à des concentrations se situant entre $1,4$ et $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, limite imposée par son mode de préparation.

Dans les conditions expérimentales choisies, aussi bien en présence qu'en l'absence d'inhibiteur, la réaction d'oxydation s'établit sans période d'induction.

En l'absence d'inhibiteur, il a été observé que la vitesse initiale d'oxydation du squalane est proportionnelle à la concentration en hydroperoxyde de squalane (49).

4.1311. Influence de la concentration en inhibiteur

Le tableau X montre que lorsque la teneur en alkyl phénate sulfure augmente de $2,25 \cdot 10^{-5}$ à $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, la vitesse initiale d'oxydation du squalane en présence de $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'hydroperoxyde de squalane, décroît sensiblement.

La réaction a été poursuivie jusqu'à l'absorption de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'oxygène. La sélectivité en oxygène actif mesurée à cet avancement décroît en fonction de la teneur en inhibiteur.

Tableau X

Influence de la concentration en inhibiteur

$$T = 120^{\circ} \text{ C}, [\text{squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}, \\ [\text{ROOH}]_{\text{sq}} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{Inhibiteur}] \cdot 10^4$ mol.l^{-1}	$V_o \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
0,00	7,40	
0,225	5,94	80,2
0,45	4,90	75,6
0,90	3,74	73,1
1,35	2,86	71,5
1,80	2,14	70,1
3,15	1,36	63,0

4.1312. Influence de la concentration en hydroperoxyde

Lorsque la concentration en hydroperoxyde de squalane varie de 1,6 à $5,7 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻², en présence de $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ d'alkyl phénate sulfure, la vitesse initiale d'oxydation augmente ainsi que l'indique la figure 9.

La réaction a été poursuivie jusqu'à absorption de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ d'oxygène. Le tableau XI montre que la sélectivité en oxygène actif, mesurée à cet avancement, augmente en fonction de la teneur en hydroperoxyde.

Tableau XI

Influence de la concentration en hydroperoxyde de squalane

T = 120° C, [Squalane] = $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹,
[Alkyl phénate sulfure] = $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹

$[\text{ROOH}]_{\text{sq}} \cdot 10^2 \text{ mol.l}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
1,60	63,6
3,25	66,7
4,40	69,5
4,90	70,1
5,70	73,3

4.1313. Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse initiale de la réaction d'oxydation du squalane, initiée par l'hydroperoxyde de squalane et en présence d'alkyl phénate sulfure, a été examinée entre 100 et 130° C. Les résultats figurent sur le tableau XII.

Tableau XII

Influence de la température
sur la vitesse initiale d'oxydation

[Squalane] = $1,9 \text{ mol. l}^{-1}$, [ROOH]_{sq} = $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$,
[Alkyl phénate sulfure] = $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$

Température (° C)	$V_o \cdot 10^6 \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
110	1,05
115	2,02
120	2,86
125	6,46
130	9,71

En appliquant la loi d'Arrhénius aux valeurs de la vitesse initiale d'oxydation ainsi mesurée, l'énergie d'activation apparente de la réaction est évaluée à $34 \text{ Kcal. mol.}^{-1}$.

4.1314. Influence de la nature de l'anti-oxydant

L'hydroperoxyde de squalane est introduit à la concentration initiale, relativement élevée de $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$. La vitesse initiale d'oxydation du squalane est mesurée à 120° C en présence de chacun des anti-oxydants présents au taux de $2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$. La réaction est poursuivie jusqu'à absorption de $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$ d'oxygène. La sélectivité en oxygène actif est alors évaluée. Les résultats obtenus figurent sur le tableau XIII.

Tableau XIII

Influence de la nature de l'anti-oxydant
sur la vitesse initiale d'oxydation

$$T = 120^{\circ} \text{ C}, \quad [\text{RH}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}, \quad [\text{ROOH}]_{\text{sq}} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}, \\ [\text{Anti-oxydant}] = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Anti-oxydant	$V_o \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
Aucun	10,9	81,4
Alkyl phénate sulfure	2,7	57,4
Dodécyl phénol sulfure	6,4	40,7
Dodécyl phénol	4,9	63,9
Diphényl sulfure	11,5	83,1
Dialkyl dithiophosphate de zinc	11,9	15,3
Phényl β naphtylamine	4,3	63,3

4.132. Réaction initiée par l'hydroperoxyde de cumène

Cet hydroperoxyde présente l'avantage d'être disponible à concentration élevée ($5,2 \text{ mol.l}^{-1}$) et, partant, de permettre l'étude de l'action inhibitrice de l'alkyl phénate sulfure avec des concentrations sensiblement dix fois plus élevées en hydroperoxyde que celles utilisées précédemment.

Les avancements des réactions sont limités à 1,6 %. Il a été vérifié qu'en l'absence d'inhibiteur la vitesse initiale d'oxydation du squalane est proportionnelle à la concentration en hydroperoxyde de cumène (49).

4.1321. Influence de la concentration en inhibiteur

L'hydroperoxyde de cumène étant présent dans le milieu au taux de $2,61 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, l'influence de la concentration en inhibiteur sur la vitesse initiale d'oxydation du squalane a été étudiée pour des teneurs en alkyl phénate sulfure allant de $2,25 \cdot 10^{-4}$ à $11,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Le tableau XIV montre qu'au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente, la vitesse initiale d'oxydation décroît.

La réaction a été poursuivie jusqu'à absorption de $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'oxygène. La sélectivité en oxygène actif, mesurée à cet avancement, décroît fortement en fonction de la concentration en inhibiteur.

Dans ces conditions, la réaction s'établit sans période d'induction.

Tableau XIV

Influence de la concentration en inhibiteur

$$T = 120^\circ \text{ C}, \quad [\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{ROOH}]_{\text{cum}} = 2,61 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{Inhibiteur}] \cdot 10^4 \text{ mol.l}^{-1}$	$V_o \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
0,00	14,46	71,4
2,25	5,62	61,05
2,97	4,92	49,0
4,50	4,00	46,3
6,75	2,92	38,6
9,00	2,27	25,5
11,25	1,80	21,8

4.1322. Influence de la concentration en hydroperoxyde

L'influence de la concentration en hydroperoxyde de cumène a été étudiée en présence de $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ d'alkyl phénate sulfure et pour diverses concentrations en initiateur allant de $0,5 \cdot 10^{-1}$ à $2,45 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Ainsi que l'indique la figure 10, la vitesse initiale d'oxydation du squalane croît linéairement avec la concentration en hydroperoxyde.

Dans ces conditions, la réaction s'établit sans période d'induction. Elle a été poursuivie jusqu'à l'absorption de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'oxygène. Le tableau XV montre que la sélectivité en oxygène actif, mesurée à cet avancement, décroît en fonction de la teneur en hydroperoxyde.

Tableau XV

Influence de la concentration en hydroperoxyde de cumène

$T = 120^{\circ} \text{ C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{Alkyl phénate sulfure}] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{ROOH}]_{\text{cum}} \cdot 10^1 \text{ mol.l}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
0,51	53,2
1,00	46,8
1,45	36,3
2,00	19,5
2,46	17,4

4.1323. Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse initiale de la réaction d'oxydation du squalane, initiée par l'hydroperoxyde de cumène et en présence d'alkyl phénate sulfure, a été examinée entre 100 et 130° C. Le tableau XVI montre qu'au fur et à mesure que la température s'élève, la vitesse initiale d'oxydation croît.

Tableau XVI

Influence de la température
sur la vitesse initiale d'oxydation

$[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{ROOH}]_{\text{cum}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$,
 $[\text{Alkyl phénate sulfure}] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Température (° C)	$V_o \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
110	0,54
115	1,08
120	1,71
125	3,62
130	6,88

Par application de la loi d'Arrhénius aux valeurs de la vitesse initiale d'oxydation, il est possible d'évaluer l'énergie d'activation apparente de la réaction à 38 Kcal. mol⁻¹.

4. 1324. Influence de la nature de l'anti-oxydant

L'hydroperoxyde de cumène est introduit à la concentration initiale de 1,5.10⁻¹ mol.l⁻¹. La vitesse initiale d'oxydation du squalane est mesurée à 120°C en présence de chacun des anti-oxydants présents au taux de 4,5.10⁻⁵ mol.l⁻¹. La réaction est poursuivie jusqu'à absorption de 2,6.10⁻² mol.l⁻¹ d'oxygène. La sélectivité en oxygène actif est alors calculée. Les résultats obtenus figurent sur le tableau XVII.

Tableau XVII

Influence de la structure de l'anti-oxydant
sur la vitesse initiale d'oxydation

$$T = 120^{\circ} \text{ C}, \quad [\text{RH}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}, \quad [\text{ROOH}]_{\text{cum}} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}, \\ [\text{Anti-oxydant}] = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Anti-oxydant	$V_o \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
Aucun	8,8	80,1
Alkyl phénate sulfure	4,1	68,9
Dodécyl phénol sulfure	6,4	62,9
Dodécyl phénol	6,5	69,7
Diphényl sulfure	8,6	79,4
Dialkyl dithiophosphate de zinc	0,7*	0
Phényl β naphtylamine	5,4	69,5
* après une période d'induction de 84 minutes		

4.2. REACTION CATALYSEE PAR UN SEL METALLIQUE

4.21. Généralités

Les métaux lourds et leurs sels favorisent l'oxydation radicalaire en phase liquide des composés organiques (3, 79). Cette action catalytique se manifeste par les effets suivants :

1. Réduction, voire suppression, de la période d'induction (5, 23)
2. Augmentation de la vitesse d'oxydation (5).

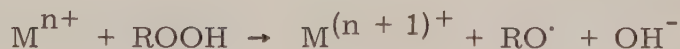
En phase liquide, les catalyseurs les plus utilisés sont des dérivés solubles de certains métaux de transition, tels que les naphténates et les stéarates de cobalt, de manganèse, de cuivre, de fer, de plomb, etc.

L'effet catalytique de ces sels métalliques sur l'autoxydation des hydrocarbures peut être interprété à l'aide de trois types de réaction :

1. Réaction du catalyseur sur l'hydrocarbure (6, 25, 46)
2. Réaction du catalyseur avec l'oxygène moléculaire (44, 69, 70)
3. Réaction du catalyseur avec les produits d'oxydation et notamment avec les hydroperoxydes (3, 16, 56, 79).

Certains auteurs (1, 16) admettent la formation entre le catalyseur et l'hydroperoxyde d'un complexe susceptible de se décomposer en donnant des radicaux libres.

Un des schémas réactionnels proposés pour rendre compte de la décomposition induite de l'hydroperoxyde par les métaux de transition est le suivant (41) :



Il est nécessaire que les anti-oxydants pour huiles moteurs demeurent efficaces en présence de catalyseurs métalliques. A cet égard, le tableau XVIII indique les teneurs en métaux solubilisés, déterminés après centrifugation, de deux huiles minérales raffinées au solvant, sans additif anti-oxydant ou détergent, après un essai de 36 heures sur moteur à essence Petter W₁ (Méthode CEC 1. 101. A 69).

Tableau XVIII
Teneur en métaux solubilisés après essai
au banc moteur Petter W₁

Huile	Pb ppm	Fe ppm	Cu ppm
200 Neutral Zarzaitine	2 830	74	170
400 Neutral Koweit	2 200	78	420

Ces chiffres montrent tout l'intérêt de préciser le mode d'action de l'alkyl phénate sulfure sur la réaction d'autoxydation du squalane catalysée par un sel métallique.

4.22. Mode opératoire

Pour améliorer la reproductibilité des essais, le catalyseur est introduit dans le squalane au moyen d'une solution de naphthénate métallique dans l'acétone. Cette solution est versée sur un film de squalane et l'acétone est évaporé sous vide. Pour les expériences effectuées en présence d'alkyl phénate sulfure, l'inhibiteur est mélangé avec la solution du catalyseur dans le squalane.

La solution est placée dans le réacteur maintenu à température constante et sous oxygène. Les mesures ne commencent qu'une fois l'équilibre thermique rétabli.

4.23. Résultats

A 120° C, et en l'absence d'initiateur, la réaction d'oxydation non catalysée du squalane présente un caractère auto-catalytique. Dans ces conditions, la vitesse initiale d'oxydation est très faible, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-7}$ mol. l⁻¹. s⁻¹. Cette vitesse se trouve fortement augmentée par adjonction de faibles quantités de catalyseur métallique. La présence d'alkyl phénate sulfure provoque d'une part l'apparition d'une période d'induction et d'autre part, la réduction de la vitesse d'oxydation mesurée immédiatement après cette période. Par conséquent, l'activité inhibitrice de l'anti-oxydant, en présence de naphthénate métallique a été étudiée par l'examen d'une part de la période d'induction (P. I.) et d'autre part de la vitesse initiale (V_O) de la réaction d'oxydation qui la suit.

Les oxydations sont réalisées dans des conditions diverses d'inhibition et de catalyse en se limitant à des avancements faibles, de l'ordre de 2 %. L'oxygène actif a été dosé avant et après essai.

Après examen de l'activité catalytique de divers naphtésates métalliques, on détermine l'influence de l'alkyl phénate sulfure et des anti-oxydants de référence sur la réaction d'oxydation du squalane catalysée par le naphtésate de cuivre. Ce dernier a été retenu comme catalyseur d'oxydation en raison, d'une part, de la présence de ce métal dans les huiles au cours de leur utilisation dans les moteurs, et d'autre part, de son activité élevée. En effet, à 120° C, comme l'indique le tableau XIX, aussi bien en l'absence qu'en présence de 9.10^{-5} mol.l⁻¹ d'alkyl phénate sulfure, le naphtésate de cuivre présente une activité catalytique supérieure à celle des autres naphtésates métalliques examinés.

Les essais suivants sont réalisés en présence de cuivre sous forme de naphtésate soluble.

4. 231. Influence de la concentration en naphtésate de cuivre en l'absence d'inhibiteur

La figure 11 montre que la vitesse initiale de la réaction, V_o , croît linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration en cuivre dissous entre 2,5 et 30 ppm. La sélectivité en oxygène actif de la réaction décroît constamment au fur et à mesure que la teneur en naphtésate de cuivre croît.

Dans ces conditions, l'influence de l'hydroperoxyde de squalane a été examinée. Il a d'abord été vérifié que la teneur en hydroperoxyde du squalane pur est inférieure à 10^{-4} mol.l⁻¹. Comme il apparaît sur le tableau XX, l'adjonction initiale d'hydroperoxyde n'amène pas d'augmentation de la vitesse d'oxydation en présence de cuivre.

Tableau XIX
Activité de divers naphtéates métalliques

T = 120° C, [RH] = 1,9 mol.l⁻¹

Catalyseur	En l'absence d'inhibiteur*		En présence de 9. 10 ⁻⁵ mol. l ⁻¹ d'alkyl phénate sulfure		
	V _O . 10 ⁶ mol. l ⁻¹ s ⁻¹	Sélectivité en oxygène actif (%)	Période d'induction (mn)	V _O . 10 ⁶ mol. l ⁻¹ s. ⁻¹	Sélectivité en oxygène actif (%)
Aucun	0, 40	89, 5	> 420		
Cu, 20 ppm	35, 56	83, 8	20, 6	26, 90	84, 0
Fe, 20 ppm	32, 20	90, 6	28, 5	23, 00	86, 9
Pb 20 ppm 200 ppm	28, 40	88, 2	96, 0	16, 20	64, 4
* En l'absence d'inhibiteur, la période d'induction est nulle.					

Tableau XX

Influence de la teneur initiale en hydroperoxyde
sur la vitesse initiale d'oxydation du squalane
en présence de sel de cuivre

$T = 120^{\circ} \text{ C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol. l}^{-1}$, $[\text{Cu}] = 7 \text{ ppm}$

$[\text{ROOH}]_{\text{sq}} \cdot 10^4 \text{ mol. l}^{-1}$	$V_{\text{O}} \cdot 10^5 \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
< 1	1,85
8	1,66
16	1,72
40	1,62

4.232. Influence de la concentration en inhibiteur

L'ensemble de ces expériences est réalisé en présence de 20 ppm de cuivre dissous. La concentration en alkyl phénate sulfure a varié de $0,9 \cdot 10^{-4}$ à $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$.

Dans ces conditions, la réaction présente les caractéristiques suivantes :

a) Existence d'une période d'induction proportionnelle à la concentration en inhibiteur jusqu'à une certaine valeur de cette dernière. Ce résultat apparaît sur la figure 12.

b) La vitesse initiale (V_{O}) de la réaction, mesurée immédiatement après la période d'induction, décroît rapidement, comme l'indique le tableau XXI, en fonction de la quantité d'inhibiteur engagée.

c) La sélectivité en oxygène actif de la réaction décroît au fur et à mesure que la teneur en inhibiteur augmente.

Tableau XXI

Influence de la concentration en inhibiteur

$$T = 120^{\circ} \text{ C}, \quad [\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}, \quad [\text{Cu}] = 20 \text{ ppm}$$

$[\text{Inhibiteur}] \cdot 10^4 \text{ mol.l}^{-1}$	$V_o \cdot 10^5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
aucun	3,55	83, 8
0, 9	2,69	83, 0
1, 8	1,33	82, 4
2, 7	0,87	77, 2
3, 6	0,68	76, 5
4,5	0,48	76, 1

4. 233. Influence de la concentration en naphtéate de cuivre en présence, d'inhibiteur

L'influence de la concentration en catalyseur métallique a été examinée en présence d'alkyl phénate sulfure. Cette étude a été effectuée d'une part en utilisant du squalane pur , d'autre part avec le même hydrocarbure contenant l'hydroperoxyde correspondant. Les réactions sont poursuivies jusqu'à absorption de $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'oxygène.

Dans ces conditions, au fur et à mesure que la teneur en cuivre croît, les caractéristiques de la réaction évoluent de la façon suivante :

- a) Diminution de la période d'induction (P. I.)
- b) Augmentation de la vitesse d'oxydation (V_o) mesurée immédiatement après cette période
- c) Diminution de la sélectivité en oxygène actif de la réaction.

L'ensemble de ces résultats est présenté par le tableau XXII.

Tableau XXII

Influence de la concentration en naphténate de cuivre
sur la réaction d'oxydation inhibée du squalane

$$T = 120^{\circ} \text{ C}, \quad [\text{RH}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$$

[Cu] ppm	[ROOH] _{sq} $\leq 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ [Inh] = $3,15.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$			[ROOH] _{sq} = $7.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ [Inh] = $4,5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$		
	P. I. mn	$V_o. 10^5$ $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)	P. I. mn	$V_o. 10^5$ $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
0	> 480	-	-	> 420	-	-
5	195	0,09	82,7	142	0,08	86,2
7,5	-	-	-	106	0,15	84,6
10	139	0,28	79,7	76	0,32	83,8
15	115	0,55	78,6	58	0,58	83,5
20	90	0,75	78,0	44	0,87	83,1
25	75	0,92	77,6	37	1,01	82,7
30	67	1,10	75,6	31,5	1,28	82,0
40	58	1,40	73,1	-	-	-

Lorsque sont mises en œuvre des quantités croissantes d'hydroperoxyde de squalane, on observe une tendance à la diminution de la période d'induction (P.I.) et à l'augmentation de la vitesse d'oxydation (V_o) mesurée immédiatement après cette période. Toutefois, pour des teneurs en hydroperoxyde inférieures à $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, on n'observe pas de variation significative de V_o . La sélectivité en oxygène actif de la réaction, poursuivie jusqu'à l'absorption de $5,1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'oxygène croît lorsque les teneurs initiales en hydroperoxyde augmentent. Ces résultats figurent sur le tableau XXIII.

Tableau XXIII

Influence de la concentration en hydroperoxyde de squalane
sur la réaction d'oxydation inhibée du squalane

$$T = 120^{\circ} \text{ C}, \quad [\text{RH}] = 1,9 \text{ mol. l}^{-1}, \quad [\text{Cu}] = 20 \text{ ppm}$$

$$[\text{Alkyl phénate sulfure}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$$

$[\text{ROOH}]_{\text{sq}} \cdot 10^4$ mol. l ⁻¹	P.I. (mn)	$V_o \cdot 10^5 \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sélectivité en oxygène actif (%)
≤ 1	160	0,48	76, 1
1,5	123	0,44	80, 9
3	81	0,47	81, 3
5	57	0,52	81, 7
7	44	0,88	83, 1
9	30	1,12	83, 8
11	17	1,33	84, 1

4. 231. Influence de la température

L'influence de la température sur la réaction d'oxydation du squalane catalysée par le naphténate de cuivre a été étudiée entre 110 et 130° C, en présence de 30 ppm de catalyseur et de $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$ d'alkyl phénate sulfure.

La période d'induction et la vitesse initiale de la réaction d'oxydation qui suit cette période, ont été mesurées. Les résultats sont présentés dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV

Influence de la température
sur la période d'induction et la vitesse initiale d'oxydation

$$[RH] = 1,9 \text{ mol. l}^{-1}, \quad [Cu] = 30 \text{ ppm}, \\ [Alkyl \text{ phénate sulfure}] = 3, 15 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$$

Température (° C)	Période d'induction (mn)	$V_o \cdot 10^5 \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
110	175	0, 43
115	82	0, 77
120	67	1, 10
125	36	2, 07
130	21	3, 25

Il est possible d'appliquer la loi d'Arrhénius aux valeurs de la vitesse initiale d'oxydation ainsi qu'à l'inverse des périodes d'induction (41). En effet, ces dernières peuvent être considérées comme le temps nécessaire pour transformer la quantité d'inhibiteur initialement introduite.

Les énergies d'activation apparentes ainsi calculées sont respectivement de 26 et 31 Kcal. mol⁻¹ pour la vitesse initiale d'oxydation et pour la période d'induction.

4.235. Influence de la nature de l'anti-oxydant

L'activité d'un anti-oxydant sur la réaction d'oxydation du squalane à 120° C, catalysée par 20 ppm de cuivre, se traduit généralement par l'apparition d'une période d'induction. La réaction d'oxydation qui s'établit après cette période peut, dans certains cas, demeurer partiellement inhibée. Ces résultats figurent sur le tableau XXV.

Tableau XXV
Influence de la nature de l'anti-oxydant

T = 120° C, [RH] = 1,9 mol.l⁻¹, [Cu] = 20 ppm,
[Anti-oxydant] = 4,5.10⁻⁴ mol.l⁻¹

Anti-oxydant	Période d'induction (mn)	V _o . 10 ⁶ mol.l ⁻¹ . s ⁻¹	Sélectivité en oxygène actif (%)
Aucun	0	35,56	83,8
Alkyl phénate sulfure	160	4,80	76,2
Dodécyl phénol sulfure	104	31,26	80,7
Dodécyl phénol	29	32,20	81,7
Diphényl sulfure	0	34,60	83,6
Dialkyl dithiophosphate de zinc	26	1,40	1,0
Phényl β naphtylamine	302	44,70	80,7

4.3. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats ci-dessus exposés montrent que l'alkyl phénate sulfure diminue la vitesse d'oxydation du squalane, que la réaction soit initiée par l'hydroperoxyde de squalane ou par celui de cumène, sans pour autant donner lieu à une période d'induction, dans les conditions expérimentales retenues. Des substances, telles que les composés phénoliques et les amines aromatiques, ont un comportement semblable vis-à-vis des oxydations radicalaires en phase liquide (47).

L'activité inhibitrice principale de l'alkyl phénate sulfure sur la réaction d'oxydation du squalane, catalysée par le naphtéate de cuivre, consiste en l'apparition d'une période d'induction.

Avant d'examiner l'influence de l'alkyl phénate sulfure, ainsi que celle de la nature de l'anti-oxydant, il est intéressant d'étudier les modes d'initiation des hydroperoxydes et du naphtéate de cuivre.

4.31. Généralités

Les réactions d'autoxydation mettent en jeu un mécanisme en chaînes par radicaux libres (8). En l'absence d'inhibiteur, la réaction de rupture des chaînes se produit par recombinaison des porteurs de chaîne entre eux. (cf. chap. 2. 1.).

Si dans le mélange réactionnel on introduit une substance appelée inhibiteur, capable d'éliminer des radicaux libres, il en résulte une diminution de la vitesse de la réaction. Pour des concentrations en inhibiteur convenables (23), la réaction de terminaison biparticulaire :



devient pratiquement négligeable devant les ruptures dues à l'inhibiteur :



Dans ces conditions, la vitesse initiale de la réaction d'oxydation prend pour expression :

$$-\frac{dO_2}{dt} = \frac{k_p}{k_{in}} \cdot \frac{[RH]}{[Inh]} \cdot V_i \quad (\text{Equation 9})$$

Ces précisions étant apportées, il convient d'examiner successivement l'intervention de l'alkyl phénate sulfure sur la réaction d'oxydation du squalane :

- initiée **par** les hydroperoxydes
- catalysée par un sel métallique, éventuellement en présence de faibles quantités d'hydroperoxyde de squalane.

4.32. Réaction initiée par les hydroperoxydes

4.321. Processus d'initiation

Les hydroperoxydes donnent lieu dès avant 120° C à une rupture homolytique de leur liaison oxygène-oxygène, génératrice de radicaux libres, lesquels induisent des chaînes cinétiques d'oxydation.

La vitesse d'initiation prend alors pour expression :

$$V_i = k_i [ROOH]^{\alpha}$$

α étant généralement égal à 1 ou 2.

La vitesse initiale d'oxydation du squalane à 120° C est directement proportionnelle à la concentration en hydroperoxyde soit de squalane, soit de cumène, tous les autres paramètres étant maintenus constants (49). Dans ces conditions :

$$V_o = A \times [\text{ROOH}]$$

Les coefficients de proportionnalité étant les suivants :

- Hydroperoxyde de squalane : $A = 1,51.10^{-4}.s^{-1}$
- Hydroperoxyde de cumène : $A = 0,73.10^{-4}.s^{-1}$.

Il en résulte que dans les conditions expérimentales utilisées, l'hydroperoxyde de squalane est deux fois plus actif que l'hydroperoxyde de cumène. D'autre part, et par application de l'équation 3, il peut être estimé que les deux hydroperoxydes se décomposent en radicaux libres dans ces mêmes conditions, selon l'ordre 2, ce qui implique :

$$V_i = k_i [\text{ROOH}]^2$$

4.322. Mode d'intervention de l'alkyl phénate sulfure

4.3221. Ordre par rapport à l'inhibiteur

Il a été mis en évidence au chapitre 2, que l'alkyl phénate sulfure est susceptible de réagir avec les radicaux libres du type $\text{RO}_2^\cdot$. Aussi, est-on amené à rechercher si les résultats obtenus sont en accord avec l'équation

9. A cet effet, les courbes $-\frac{d\text{O}_2}{dt} = f\left(\frac{1}{[\text{Inh}]}\right)$ ont été tracées.

Avec les hydroperoxydes de squalane (fig. 13) et de cumène (fig. 14), les courbes ainsi obtenues comportent une partie linéaire pour des concentrations suffisantes en inhibiteur, ce qui est conforme à l'équation 9. Pour les faibles concentrations, les vitesses mesurées sont inférieures à celles que prévoit la linéarité. Cette modération peut être notamment imputable au fait que les ruptures biparticulaires $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$ ne sont plus négligeables vis-à-vis de celles faisant intervenir l'inhibiteur (11).

4.3222. Ordre par rapport à l'hydroperoxyde

L'équation 9 prévoit un ordre 1 par rapport à la vitesse d'initiation. Cette dernière, eu égard aux initiateurs utilisés, n'est pas déterminable directement. Aussi a-t-on recherché l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en hydroperoxyde.

Les résultats diffèrent sensiblement selon que l'on met en jeu l'hydroperoxyde de squalane ou celui de cumène.

a) Hydroperoxyde de squalane :

La droite représentée sur la figure 9 indique qu'en présence d'inhibiteur, la vitesse initiale est d'ordre 2 par rapport à la concentration en hydroperoxyde de squalane. Ce résultat est parfaitement cohérent avec l'ordre 1 observé en l'absence d'inhibiteur.

Considérant les équations 3 et 9, les résultats s'accordent dans les deux cas avec une vitesse d'initiation d'ordre 2 par rapport à la concentration en hydroperoxyde de squalane :

$$V_i = k_i [\text{ROOH}]_{\text{sq}}^2$$

b) Hydroperoxyde de cumène

Il a été observé que la réaction d'oxydation du squalane est d'ordre 1 par rapport à la concentration en hydroperoxyde de cumène en l'absence d'inhibiteur (49). Comme l'indique la figure 10, ce résultat est encore vérifié en présence d'alkyl phénate sulfure. Dans ces conditions, l'application des équations 3 et 9 ne saurait être retenue que sous réserve que l'ordre de la vitesse d'initiation par rapport à la concentration en hydroperoxyde soit tributaire de la présence de l'inhibiteur. Aussi est-on conduit à proposer :

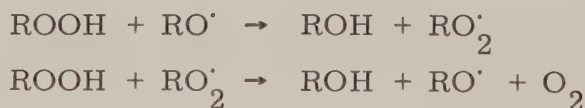
- pour la réaction non inhibée :

$$V_i = k'_i [\text{ROOH}]^2$$

- pour la réaction inhibée :

$$V_i = k''_i [\text{ROOH}]$$

Il n'a pas été trouvé d'explication totalement satisfaisante pour rendre compte de ce passage de l'ordre 2 à l'ordre 1 en présence d'inhibiteur. Il est probable que l'inhibiteur supprime la décomposition induite de l'hydroperoxyde :



Il ne demeure plus dès lors que la décomposition moléculaire :



pour assurer l'initiation des chaînes d'oxydation.

4. 3223. Vérification de l'équation cinétique

Les considérations précédentes montrent que les vitesses initiales d'oxydation du squalane, en présence d'alkyl phénate sulfure, peuvent s'accorder avec les équations suivantes, pour des teneurs suffisantes en inhibiteur :

- Réaction initiée par l'hydroperoxyde de squalane :

$$V_o = \frac{k_p}{k_{in}} \cdot \frac{[\text{RH}]}{[\text{Inh}]} \cdot k_i \cdot [\text{ROOH}]^2$$

A partir des pentes des droites représentées sur les figures 9 et 13, il est possible d'évaluer la valeur du rapport $\frac{k_p \cdot k_i}{k_{in}}$ à 120° C. On obtient :

- par variation de $[\text{ROOH}]$

$$\frac{k_p \cdot k_i}{k_{in}} = 8,18 \cdot 10^{-8} \cdot \text{s}^{-1}$$

- par variation de $[\text{Inh}]$

$$\frac{k_p \cdot k_i}{k_{in}} = 7,98 \cdot 10^{-8} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Réaction initiée par l'hydroperoxyde de cumène :

$$V_o = \frac{k_p}{k_{in}} \cdot \frac{[\text{RH}]}{[\text{Inh}]} k''_i [\text{ROOH}]$$

De la même façon que précédemment, il est possible d'évaluer, à partir des pentes des figures 10 et 14 :

- par variation de $[ROOH]$

$$\frac{k_p \cdot k_i''}{k_{in}} = 3,9 \cdot 10^{-9} \cdot s^{-1}$$

- par variation de $[Inh]$

$$\frac{k_p \cdot k_i''}{k_{in}} = 3,7 \cdot 10^{-9} \cdot s^{-1}$$

valeurs qui sont également en bon accord.

En conclusion, les résultats cinétiques d'oxydation obtenus en présence d'hydroperoxydes peuvent s'interpréter par action de l'alkyl phénate sulfure sur les porteurs de chaînes $RO_2^{\cdot}$ de la réaction. La sélectivité en oxygène actif décroît au fur et à mesure que la teneur en inhibiteur augmente, ce qui met en évidence l'activité de ce dernier vis-à-vis des hydroperoxydes. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les conclusions des deux chapitres précédents.

En présence de quantités suffisantes d'hydroperoxydes, telles que celles mises en œuvre au cours de ces essais, l'alkyl phénate sulfure ne donne pas lieu à l'apparition d'une période d'induction significative. Cela implique que dans ces conditions, la réaction :



n'est pas prépondérante vis-à-vis de la réaction :



La diminution de réactivité vis-à-vis des radicaux libres de l'alkyl phénate sulfure en présence d'hydroperoxyde peut s'interpréter par la formation d'un complexe entre les deux espèces. Cette complexation peut encore rendre compte de la cinétique de la décomposition des hydroperoxydes par l'anti-oxydant. Ce phénomène n'est pas particulier à l'alkyl phénate sulfure utilisé. Il est encore observé avec les inhibiteurs phénoliques vis-à-vis de l'oxydation de la tétraline à 50° C (35) et parfois attribué à la formation de liaisons hydrogène entre l'hydroperoxyde et l'inhibiteur (21).

4. 323. Influence de la nature de l'anti-oxydant

Considérant les vitesses initiales d'oxydation mesurées, telles qu'elles figurent dans les tableaux XIII et XVII, il apparaît que l'activité de certains anti-oxydants, tel que le dialkyl dithiophosphate de zinc est très sensible à la nature de l'hydroperoxyde mis en œuvre pour initier la réaction d'oxydation.

4. 3231. Réaction initiée par l'hydroperoxyde de squalane

En présence d'hydroperoxyde de squalane au taux de $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, la réduction de la vitesse d'oxydation procurée par les divers anti-oxydants est en relation avec leur activité vis-à-vis des radicaux libres (cf. tableau III). En effet, par ordre d'activité décroissante, on obtient le classement : alkyl phénate sulfure, phényl β naphtylamine, dodécyl phénol, dodécyl phénol sulfure, dialkyl dithiophosphate de zinc. Dans ces conditions, l'effet observé peut être interprété par une élimination des radicaux libres. Ce mode d'action a été analysé cinétiquement dans le cas de l'alkyl phénate sulfure (chapitre 2).

Seule la réaction réalisée avec le dialkyl dithiophosphate de zinc présente une sélectivité en oxygène actif extrêmement réduite. En revanche, l'alkyl phénate sulfure est sensiblement moins actif à cet égard. On a montré par ailleurs que la réaction de ce dernier avec les radicaux libres tend à amoindrir son activité vis-à-vis de l'hydroperoxyde de squalane (chap. 2).

4. 3232. Réaction initiée par l'hydroperoxyde de cumène

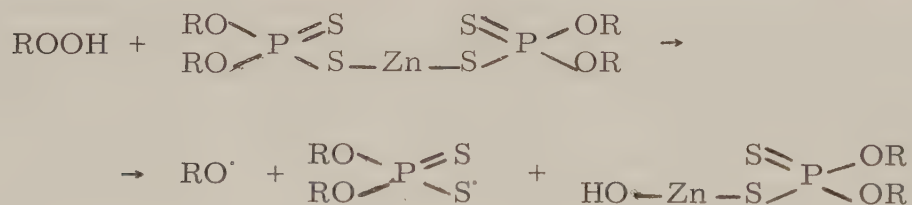
En présence d'hydroperoxyde de cumène au taux de $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, le classement des anti-oxydants, en fonction de la réduction de la vitesse initiale d'oxydation du squalane, demeure sensiblement identique à celui indiqué ci-dessus, sauf en ce qui concerne le dialkyl dithiophosphate de zinc qui prend alors, et de loin, la première place. L'activité de ce dernier est telle, dans ces conditions, que l'oxydation du squalane, au demeurant fort lente, ne s'établit qu'après une période d'induction de 84 minutes. Cette réaction présente encore la particularité de fournir une sélectivité nulle en oxygène actif. Pour les autres anti-oxydants, les effets observés s'interprètent à partir de considérations identiques à celles développées pour l'initiation par l'hydroperoxyde de squalane. Seul le diphenyl sulfure apparaît rigoureusement inactif quel que soit l'hydroperoxyde employé ; par ailleurs, le dodécyl phénol sulfure ne présente pas une activité sensiblement supérieure à celle du dodécyl phénol.

Il convient donc d'examiner plus particulièrement le comportement du dialkyl dithiophosphate de zinc en fonction de la nature et de la concentration de l'hydroperoxyde utilisé.

Il a été observé qu'à température ordinaire, une seule molécule de différents dialkyl dithiophosphates ou dialkyl dithiocarbamates est susceptible de décomposer plus de 100 molécules d'hydroperoxyde de cumène, avec une sélectivité élevée en phénol et acétone (35). Cette décomposition non radicalaire de l'hydroperoxyde de cumène s'interprète par un mécanisme catalytique avec régénération du complexe anti-oxydant (15). Les résultats présentés par la figure 7 montrent au contraire que dans les conditions de nos expériences, une molécule de dialkyl dithiophosphate de zinc décompose seulement 3 molécules d'hydroperoxyde de tertibutyle. Cette différence indique que le mécanisme d'action du dialkyl dithiophosphate de zinc ne saurait être le même avec l'ensemble des hydroperoxydes organiques.

Ce résultat doit être rapproché du fait que les huiles minérales présentent vis-à-vis de cet anti-oxydant des susceptibilités différentes, en fonction des pétroles bruts d'origine et donc de la nature des hydrocarbures qui les composent. D'autre part, il a été observé que les huiles de synthèse essentiellement isoparaffiniques, qui réclament pour leur stabilisation des quantités importantes de dialkyl dithiophosphate de zinc, sont améliorées à cet égard par l'adjonction de certains hydrocarbures aromatiques (12).

En étudiant l'oxydation de la tétraline en présence de 1, 34 mol. l⁻¹ d'hydroperoxyde de cumène, SHOPOV et IVANOV ont mis en évidence l'effet pro-oxydant des dialkyl dithiophosphates de zinc durant la période primaire de la réaction (62). Ce phénomène disparaît lorsque sont utilisées des concentrations suffisamment faibles en hydroperoxyde de cumène (39). Dans le cas contraire, la décomposition non radicalaire de l'hydroperoxyde n'est plus prépondérante et se voit supplantée par une réaction radicalaire telle que (62) :



Par conséquent, le dialkyl dithiophosphate de zinc peut jouer un rôle initiateur lorsqu'une concentration critique en hydroperoxyde est atteinte. Cette concentration critique, faible avec les alkyl-hydroperoxydes, semble en revanche très importante avec les aryl-hydroperoxydes.

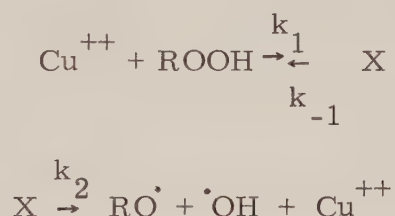
4.33. Réaction initiée par le naphthénate de cuivre

4.331. Processus d'initiation

La figure 11 montre qu'en l'absence d'inhibiteur, la vitesse initiale d'oxydation du squalane est d'ordre 1/2 par rapport à la concentration en cuivre. Comme d'autre part, le tableau XX indique que la vitesse d'initiation est indépendante de la concentration en hydroperoxyde, tout au moins pour des valeurs suffisantes, on peut écrire :

$$V_i = k. [Cu^{++}]$$

Pour rendre compte de ce résultat cinétique, il est nécessaire de faire appel à la formation d'un complexe X entre l'ion métallique et une molécule d'hydroperoxyde, lequel complexe est susceptible de se décomposer avec formation de radicaux libres et régénération de l'ion métallique. Ce mécanisme d'action qui a déjà été signalé (37) peut être schématisé de la façon suivante :



Il vient :

$$V_i = k_2 [X]$$

Pour des concentrations suffisantes en hydroperoxyde, tout le métal se trouve sous forme de complexe (24) :

$$[X] = [Cu^{++}]$$

et par conséquent :

$$V_i = k_2 [Cu^{++}] \quad (\text{Equation 10})$$

D'après les résultats obtenus, cette cinétique est encore vérifiée pour des concentrations extrêmement faibles en hydroperoxyde, de l'ordre de 1.10^{-4} mol. l⁻¹.

Lorsque, par rapport à ces concentrations, des quantités excédentaires d'hydroperoxyde de squalane sont mises en œuvre, il vient d'être montré que l'activité catalytique du métal n'en est pas sensiblement modifiée. Ceci n'exclut pas bien entendu une réaction directe entre ces quantités excédentaires et l'alkylphénate sulfure lorsque ce dernier est introduit dans le mélange réactionnel.

4. 332. Mode d'intervention de l'alkyl phénate sulfure

La mise en œuvre de l'alkyl phénate sulfure provoque d'une part, l'apparition d'une période d'induction, d'autre part, une inhibition partielle de la réaction qui s'établit après cette période.

4. 3321. Etude de la période d'induction

Comme dans le cas de la réaction initiée par l'azodicyclohexane nitrile (ADCN), l'existence d'une période d'induction peut être interprétée par l'élimination de la plupart des radicaux libres mis en jeu. Cette élimination nécessite une suite de réactions de transfert et de captation auxquelles participe l'inhibiteur qui, de ce fait, est consommé à une vitesse proportionnelle à la vitesse d'initiation.

En conséquence, la période d'induction est généralement proportionnelle à la concentration en inhibiteur et inversement proportionnelle à la vitesse d'initiation pour autant que cette dernière soit constante au cours du temps et indifférente à la présence de l'inhibiteur :

$$P. I. = \text{Constante} \times \frac{[\text{Inhibiteur}]}{V_i} \quad (\text{Equation 11})$$

La figure 12 montre que la période d'induction croît linéairement avec la concentration en inhibiteur jusqu'à une certaine valeur de cette concentration, soit $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$. Ce résultat est en bon accord avec les considérations précédentes.

Lorsque les concentrations en alkyl phénate sulfure deviennent supérieures à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$, les périodes d'induction observées sont supérieures à celles prévues par la linéarité. L'augmentation de la teneur en alkyl phénate sulfure peut alors provoquer une diminution de la concentration en hydroperoxyde telle que la vitesse d'initiation en soit réduite (43). En conséquence, la vitesse de consommation de l'inhibiteur décroît, ce qui assure à l'hydrocarbure une protection plus durable.

Il a été précédemment montré que la vitesse d'initiation est proportionnelle à la concentration en cuivre même pour des teneurs très faibles en hydroperoxyde. En conséquence, la période d'induction devrait, en vertu de l'équation 11, croître en raison inverse de la teneur en métal. Ceci est vérifié dans certaines limites expérimentales, comme le montrent les courbes 1 et 2 de la figure 15. A noter toutefois que les droites ainsi déterminées ne passent pas par l'origine. En revanche, lorsque des concentrations

en métal très faibles sont mises en jeu, d'autres modes d'initiation, par exemple à partir de l'hydroperoxyde lui-même ou du système $RH + O_2$, ne peuvent plus être négligées et les périodes d'induction observées peuvent devenir inférieures à celles calculées en ne faisant intervenir que l'action du métal, c'est-à-dire en extrapolant les droites de la figure 15.

L'ensemble de ces considérations conduit à proposer pour la période d'induction une équation de la forme :

$$P. I. = k [Inh] \left(\frac{1}{[Cu]} + a \right) \quad (\text{Equation 12})$$

Pour les conditions expérimentales considérées, les constantes k et a peuvent être évaluées à partir de la courbe de la figure 12 et de la courbe 1 de la figure 15. En effet, la pente de la droite de la figure 12 a pour valeur :

$$p_1 = k \left(\frac{1}{[Cu]} + a \right) \quad (\text{Equation 13})$$

La droite 1 de la figure 15 admet :

- pour pente :

$$p_2 = k [Inh] \quad (\text{Equation 14})$$

- et pour ordonnée à l'origine :

$$(P. I.)_0 = k [Inh] a \quad (\text{Equation 15})$$

De l'équation 14, il vient :

$$k = 2,62.10^8$$

ce qui, avec l'équation 15, permet d'obtenir :

$$a = 1,6.10^6$$

Toutefois, en combinant les équations 13 et 15, il est possible d'éliminer a et d'atteindre par une méthode différente la valeur de k , soit :

$$k = 2,25.10^8$$

Le bon accord entre les deux valeurs de k ainsi obtenues paraît confirmer la validité de l'équation 12. Il convient de noter que la valeur de a doit être en relation avec la concentration en hydroperoxyde présente dans le milieu.

Les résultats du tableau XXIII montrent que par adjonction de teneurs croissantes en hydroperoxyde de squalane, on observe des périodes d'induction de plus en plus courtes. D'autre part, il a été démontré qu'en présence de cuivre, ce traitement n'affecte pas sensiblement la vitesse d'initiation. En conséquence, l'effet observé doit être attribué à la réaction étudiée au chapitre 3 entre l'hydroperoxyde et l'alkyl phénate sulfure. Les quantités d'inhibiteur consommées à cet effet sont autant de perdu pour la captation des radicaux libres et, partant, la période d'induction s'en voit écourtée.

4. 3322. Etude de la réaction

La réaction qui se développe après la période d'induction se trouve partiellement inhibée. Pour rechercher si cette inhibition est justiciable d'un mécanisme analogue à celui relevé en présence d'hydroperoxyde, la vitesse initiale de cette réaction a été représentée en fonction de l'inverse de la concentration en inhibiteur. Il a été estimé qu'à la fin de la période d'induction, la concentration en inhibiteur faible est proportionnelle à la concentration en produit actif [Inh] mise en jeu à l'instant initial. La figure 16 montre que cette représentation est linéaire. D'autre part, l'ordre de la réaction est 1 par rapport à la concentration en cuivre (figure 17). En se référant aux équations 9 et 10, l'évolution de la vitesse V_o s'accorde, dans ces conditions, avec l'équation cinétique suivante :

$$V_o = \frac{k_p}{k_{in}} \frac{[RH]}{[Inh]} k_2 [Cu^{++}]$$

A noter qu'en présence d'inhibiteur, l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en cuivre, passe de 1/2 à 1. Ce résultat paraît impliquer que le mécanisme de l'initiation n'est pas perturbé par la mise en œuvre de l'alkyl phénate sulfure.

A partir des pentes des droites représentées par les figures 16 et 17, il est possible d'accéder au rapport des constantes $\frac{k_p \cdot k_2}{k_{in}}$. On obtient successivement, compte tenu des unités utilisées, les valeurs suivantes :

- par variation de [Cu] :

$$\frac{k_p \cdot k_2}{k_{in}} = 6,1 \cdot 10^{-11}$$

- par variation de $[Inh]$.

$$\frac{k_p \cdot k_2}{k_{in}} = 6,3 \cdot 10^{-11}$$

Lorsque des quantités d'hydroperoxyde supérieures à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ sont ajoutées initialement, on observe une augmentation de la vitesse d'oxydation mesurée immédiatement après la période d'induction (cf. tableau XXIII). Ce résultat paraît indiquer que la réaction de l'alkyl phénate sulfure avec l'hydroperoxyde de squalane conduit à la formation de produits inactifs vis-à-vis des radicaux libres.

4. 333. Influence de la nature de l'anti-oxydant

Le phénomène prépondérant étant ici la durée de la période d'induction, il n'apparaît pas à cet égard une distinction claire entre les capteurs de radicaux libres et les réducteurs d'hydroperoxydes. En effet, on constate un comportement extrêmement différent entre la phényl β naphthylamine et le dodécyl phénol, alors qu'ils présentent par ailleurs un comportement comparable envers les radicaux libres et les hydroperoxydes. Avec le dialkyl dithiophosphate de zinc, dont l'activité s'exerce pour l'essentiel sur les hydroperoxydes, on observe une période d'induction très faible suivie d'une réaction d'oxydation encore très fortement inhibée, par rapport à celle réalisée en l'absence d'anti-oxydant.

L'ensemble de ces résultats, et notamment les effets observés sur la période d'induction, ne saurait donc s'interpréter sur la base dualiste jusqu'alors envisagée : captation des radicaux libres/réduction des hydroperoxydes. Il convient de faire intervenir de plus la possibilité d'une désactivation du système catalytique lui-même. Ce mode de stabilisation a déjà été observé avec la phényl β naphthylamine (60). Il serait réalisé par une complexation forte du métal à son degré de valence le plus élevé. Cette possibilité est offerte par les amines (60) ; ainsi a-t-il été déterminé qu'une molécule de phényl β naphthylamine bloque en moyenne 1,5 atome de cuivre (45).

Ces différentes considérations conduisent à admettre que l'oxydation d'un substrat purement paraffinique catalysé par un sel métallique ne saurait être convenablement maîtrisée par une simple action envers les radicaux libres ou les hydroperoxydes. Encore faut-il qu'elle s'accompagne d'une certaine désactivation du catalyseur métallique lui-même. Cette constatation met en évidence les difficultés suscitées par l'intervention des métaux, qui font dire parfois qu'en leur absence il n'existe pas de problème majeur de stabilité à l'oxydation des produits pétroliers.

Une fois terminée la période d'induction, seuls les anti-oxydants actifs vis-à-vis des hydroperoxydes inhibent encore sensiblement la réaction d'oxydation du squalane. Tel est le cas du dialkyl dithiophosphate de zinc et, à un moindre titre, de l'alkyl phénate sulfure.

Après avoir précisé le comportement des anti-oxydants en présence de systèmes initiateurs différents, il convient de confronter les résultats obtenus avec ceux observés en service réel, c'est-à-dire sur moteur au banc.

5. ETUDE COMPARATIVE DE L'ALKYL PHENATE SULFURE VIS-A-VIS DE LA REACTION D'OXYDATION D'UNE HUILE DANS UN MOTEUR A ESSENCE PETTER W₁

5. 1. GENERALITES

Quel que soit le soin apporté à son élaboration au laboratoire, un lubrifiant ne saurait être proposé sur le marché sans l'indispensable vérification de sa qualité par une série d'essais sur moteur au banc et sur flotte de véhicules. Quoique encore onéreux, l'essai sur moteur au banc permet à moindre temps et moindre frais d'estimer la tenue que présenteront le lubrifiant et le moteur en service pratique, pour lequel les conditions sont beaucoup moins sévères, mais la durée d'utilisation beaucoup plus longue (58).

La mesure de la résistance à l'oxydation d'une huile de graissage est effectuée en Europe selon la méthode préconisée par le Conseil Européen de Coordination, référencée CEC 1. 101. A 69. Cet essai utilise le petit moteur monocylindrique de fabrication anglaise Petter W₁ dans des conditions spéciales. En particulier l'huile est chauffée artificiellement dans le carter à l'aide de résistances électriques. Les principales conditions d'essai relatives à cette norme sont rappelées dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI

Principales conditions de l'essai sur moteur à essence Petter W₁
suivant la méthode CEC 1.101. A 69

Durée de l'essai (h)	36
Régime du moteur (tr/mn)	1 500 $\pm$ 15
Température d'entrée du liquide de refroidissement (° C)	148 $\pm$ 2
Température de sortie du liquide de refroidissement (° C)	150 $\pm$ 1
Température de l'huile (° C)	137,5 $\pm$ 1
Capacité d'huile (kg)	1
Température de la plaque de chauffage (° C)	200

5.2. EVALUATION DE L'OXYDATION - MODE OPERATOIRE

Après essai, les manifestations de l'oxydation sont examinées sur le moteur et sur les caractéristiques de l'huile par :

- La corrosion des coussinets en alliage cuivre-plomb exprimée en mg de perte. Cette corrosion résulte de l'oxydation de l'huile puisque provoquée par l'action conjuguée des hydroperoxydes et des acides organiques (19).

- La formation de dépôts sur la jupe et le fond du piston qui fait l'objet d'une cotation de 0 à 10, la note 10 correspondant à une pièce parfaitement propre.

- L'augmentation de viscosité (ΔV) de l'huile, exprimée en %.

- L'indice d'acide (IA) de l'huile mesurée par la méthode ASTM D 664, exprimé par la quantité en mg de KOH nécessaire pour neutraliser 1 gramme de produit.

L'oxydation peut être suivie par spectrométrie infrarouge à 1715 cm^{-1} . Les mesures effectuées sur des échantillons prélevés au cours du temps permettent d'évaluer le moment où l'huile commence à s'oxyder de façon sensible. Les résultats sont exprimés par la densité optique ($\text{D.O.} = \log \frac{I_0}{I}$) rapportée à l'échantillon sous 1 mm d'épaisseur.

L'étude au laboratoire ayant été réalisée avec le squalane, il eut convenu pour les essais sur moteur, d'utiliser ce même hydrocarbure. Malheureusement, sa faible viscosité ne lui permet pas d'assurer la sécurité de fonctionnement de la machine (36). Toutefois, nous avons pu disposer de bases d'huile de graissage fortement paraffiniques, obtenues par raffinage catalytique à l'hydrogène d'un résidu sous vide désasphalté, selon un procédé développé à l'Institut Français du Pétrole (7). Le caractère fortement paraffinique de ces huiles référencées A et B a pu être obtenu en utilisant des conditions de sévérité extrêmes et tout à fait inhabituelles pour ce procédé. Les principales caractéristiques de ces huiles sont fournies par le tableau XXVII.

Tableau XXVII

Principales caractéristiques des huiles d'hydroraffinage utilisées *

Caractéristiques	Méthode ASTM	Huile A	Huile B
Densité 20° C (g. ml ⁻¹)		0,8432	0,847
Indice de réfraction		1,4698	1,470
Viscosité à 37, 8° C	D 445-65	44,80	45,0
Viscosité à 98, 9° C	D 445-65	7,31	7,2
V. I.	D 2 270	138,0	132,0
Point de trouble	D 97-57	- 7	- 11
Point d'écoulement	D 97-57	- 12	- 12
Soufre (ppm)	D 129-60	20	20
Azote (ppm)		2	2
Poids moléculaire par cryoscopie		490,48	483,45
* Ces bases ont été fabriquées par le Centre d'Etudes et de Développement Industriel de l'I. F. P. à Solaize.			

En raison de leurs conditions de fabrication, ces huiles se voient pratiquement dépourvues d'hétéro-atomes (soufre et azote), donc d'inhibiteurs ou de promoteurs naturels susceptibles d'interférer avec les anti-oxydants. D'autre part, une analyse chromatographique en phase liquide sur gel de silice montre qu'elles sont quantitativement constituées des familles d'hydrocarbures suivantes (tableau XXVIII) :

Tableau XXVIII

Analyse chromatographique en phase liquide sur gel de silice
des huiles d'hydroraffinage destinées aux essais moteur

Hydrocarbures (en % poids)	Huile A	Huile B
Saturés	91, 00	91, 50
Monoaromatiques	6, 20	5, 68
Polyaromatiques	0, 81	0, 80
Résines	0, 47	0, 57
Pertes	1, 52	1, 45
Total	100, 00	100, 00

Ces analyses confirment la tendance fortement paraffinique des produits. Toutefois, les teneurs totales en aromatiques, non négligeables, sont respectivement de 7, 01 % pour l'huile A et de 6, 48 % pour l'huile B plus fortement hydrogénée.

5. 3. RESULTATS

Lorsqu'une huile contenant un anti-oxydant est soumise à essai sur moteur Petter W₁, on observe, par analyse infrarouge, une évolution de l'absorption vers 1 715 cm⁻¹ imputable à l'apparition de produits carbonylés tels que les cétones, les acides et les esters. Cette évolution est illustrée par la figure 18 pour diverses concentrations en alkyl phénate sulfure. On observe dans ces conditions que l'oxydation ne démarre de façon sensible qu'après un certain temps durant lequel l'anti-oxydant protège efficacement l'huile. On admet que l'essai est satisfaisant lorsque cette protection dure au moins 36 heures.

Les résultats obtenus avec l'ensemble des anti-oxydants soumis à l'examen, et généralement pour plusieurs concentrations dans l'huile d'hydroraffinage A, sont reportés sur le tableau XXIX.

Tableau XXIX

Comportement sur moteur Petter W₁ de l'huile d'hydroraffinage A
en présence de divers anti-oxydants
(durée de l'essai 36 heures)*

Anti-oxydant	[Anti-oxydant]		Cotation moteur après essai			ΔV fin d'essai %	IA fin d'essai mg KOH 1 g produit	$\sum c = 0$ fin d'essai D. O. par mm	Début oxydation (heures)
	% poids	m. mol. l ⁻¹	Corrosion coussinets mg	Piston					
				Jupe (mérite / 10)	Fond (mérite / 10)				
Alkyl phénate sulfure	0, 4	4, 61	4 288	7, 0	7, 0	146, 7	10, 20	8, 99	entre 0 et 8
Alkyl phénate sulfure	0, 5	5, 77	3 335	6, 0	6, 0	153, 0	1, 15	8, 90	entre 16 et 26
Alkyl phénate sulfure	0, 6	6, 93	0	9, 5	8, 5	18, 2	0, 98	0, 37	après 36
Alkyl phénate sulfure	0, 8	9, 24	2	10, 0	9, 0	23, 2	0, 75	0, 06	après 36
Dodécyl phénol sulfure	0, 5	7, 60	1 442	4, 0	4, 5	71, 0	7, 50	10, 80	entre 16 et 26
Dodécyl phénol sulfure	1, 0	15, 22	32	7, 5	5, 5	27, 2	1, 10	0, 62	à 36
Dodécyl phénol	3, 0	94, 54	1 437	5, 5	5, 5	46, 1	7, 60	5, 61	entre 8 et 16
Dialkyl dithiophosphate de zinc	0, 2	2, 55	1 262	8, 0	7, 5	31, 0	4, 30	10, 40	entre 26 et 36
Dialkyl dithiophosphate de zinc	0, 4	5, 10	18	9, 5	7, 0	13, 25	0, 20	0, 07	après 36
Phényl β naphthylamine	0, 2	7, 66	1 307	5, 0	6, 5	46, 0	7, 00	9, 39	entre 21 et 36
Phényl β naphthylamine	0, 3	11, 49	23	9, 8	8, 5	12, 7	0, 12	0, 15	après 36
Phényl β naphthylamine	0, 5	19, 16	1	10, 0	8, 5	13, 6	0, 15	0, 11	après 36

* Essais effectués au Département "Essais Mécaniques" de l'Institut Français du Pétrole.

* Essais effectués au Département "Essais Mécaniques" de l'Institut Français du Pétrole.

5. 4. DISCUSSION DES RESULTATS

Avant d'entreprendre cet examen, il convient de faire la remarque préliminaire suivante : lorsque l'huile cesse d'être protégée par l'anti-oxydant, c'est-à-dire lorsque ce dernier est consommé, la réaction d'oxydation démarre de façon très brutale comme l'attestent les courbes de la figure 18. Dans ces conditions, les résultats du tableau XXIX ne sauraient être comparés sur la base d'une simple proportionnalité. En effet, une corrosion cent fois plus forte d'un essai à un autre peut parfaitement correspondre à une protection relativement peu écourtée et il serait erroné d'en conclure ex-abrupto que telle formule est cent fois supérieure à telle autre.

Cette précision étant apportée, il est possible de comparer l'efficacité des anti-oxydants en considérant la quantité minimale, exprimée en mol.l^{-1} , permettant d'obtenir un essai de 36 heures satisfaisant. Cette comparaison conduit à établir le classement suivant par ordre d'activité décroissante :

dialkyl dithiophosphate de zinc, alkyl phénate sulfure, phényl β naphtylamine, dodécyl phénol sulfure, dodécyl phénol.

Les activités respectives des anti-oxydants en service dans le moteur Petter W_1 rappellent à certains égards celles observées au laboratoire en présence d'un catalyseur métallique et notamment :

1. Activité élevée de l'alkyl phénate sulfure et de la phényl β naphtylamine
2. Différence très importante entre les deux capteurs de radicaux : dodécyl phénol et phényl β naphtylamine. La supériorité de cette dernière ne peut encore être attribuée qu'à son pouvoir de désactivation vis-à-vis des ions métalliques catalyseurs.

Ce résultat concourt à mettre en évidence la participation déterminante des métaux, principalement sous forme soluble, à la détérioration de l'huile par oxydation dans les moteurs.

Le comportement assez exceptionnel du dialkyl dithiophosphate de zinc paraît être essentiellement lié à la présence de certaines structures aromatiques dans l'huile de base utilisée (12). Ainsi, les huiles d'hydro-raffinage obtenues dans les conditions habituelles et beaucoup moins sévères du procédé I. F. P. sont encore plus facilement stabilisées par cet anti-oxydant puisqu'une teneur de 0,2 % poids (soit $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) suffit à leur conférer une stabilité satisfaisante sur moteur Petter W_1 (13).

Tableau XXX

Réponse au dialkyl dithiophosphate de zinc
de l'huile d'hydrorafinage B sur moteur Petter W₁
(essai de 36 heures)

[Anti-oxydant]		Cotation moteur après essai				ΔV fin d'essai %	IA fin d'essai mg KOH 1 g produit	$\gamma_c = 0$ fin d'essai D. O. par mm	Début oxydation heures
% poids	m.mol. l-1	Corrosion cousinets mg	Piston						
			Jupe (mérite /10)	Fond (mérite/10)					
0, 2	2,55	2 793	5, 0	5, 0	65	10, 6	7, 91	entre 16 et 21	
0, 4	5,10	331	5, 0	5, 0	24, 7	2, 5	3, 98	entre 26 et 36	
0, 8	10,20	54	6, 5	6, 5	19, 3	0, 4	0, 11	à 36	



Inversement, l'huile d'hydrorafinage B, très fortement hydrogénée, n'est que difficilement stabilisée par le dialkyl dithiophosphate de zinc, ainsi que l'attestent les résultats présentés par le tableau XXX.

Cette différence très sensible de comportement vis-à-vis de deux huiles de composition voisine (cf. tableau XXVIII), illustre la sensibilité extrême des propriétés inhibitrices du dialkyl dithiophosphate de zinc à la nature des hydrocarbures mis en jeu. Ce résultat est à rapprocher de l'excellent pouvoir inhibiteur de cet anti-oxydant sur la réaction d'oxydation du squalane initiée par l'hydroperoxyde de cumène, alors qu'il se montre médiocre, voire inopérant, lorsque cette même réaction est initiée par l'hydroperoxyde de squalane.

Lorsque les teneurs en produit actif sont exprimées non plus en mol. l⁻¹ mais en pour-cent poids, ce qui est évidemment le cas de la pratique industrielle, la stabilisation de l'huile paraffinique par la phényl β naphtylamine apparaît particulièrement économique. A noter que cet anti-oxydant, contrairement à une opinion fort répandue, ne paraît pas promouvoir la formation de vernis dans les moteurs (cf. tableau XXIX).

CONCLUSION

Dans le cadre des travaux relatifs aux modalités d'action des additifs pour huiles moteur, les propriétés anti-oxydantes d'un alkyl phénate sulfure ont été étudiées et comparées à celles d'une série d'anti-oxydants connus.

Les principaux résultats acquis sont :

A. ACTIVITE ENVERS LES RADICAUX LIBRES :

- A 120° C, l'alkyl phénate sulfure réagit très rapidement avec les radicaux libres issus de la décomposition thermique de l'ADCN.

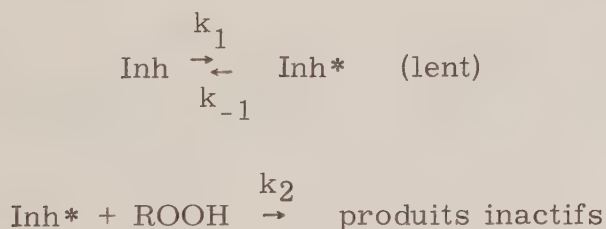
- Dans certaines conditions expérimentales, chaque molécule d'alkyl phénate sulfure est susceptible de capter jusqu'à 8 radicaux libres.

- Cette activité de l'alkyl phénate est au moins égale à celles du dodécyl phénol et de la phényl β naphtylamine.

B. ACTIVITE ENVERS LES HYDROPEROXYDES

- La vitesse de décomposition d'un hydroperoxyde en solution est fortement augmentée en présence d'alkyl phénate sulfure. Cette activité est inférieure à celle d'un dialkyl dithiophosphate de zinc. Toutefois ce dernier est plus rapidement consommé au cours de la réaction.

- Une étude en cinétique initiale permet de proposer un mécanisme de décomposition de l'hydroperoxyde de tertibutyle par l'alkyl phénate sulfure. Ce mécanisme est caractérisé par l'existence d'un équilibre lent entre l'anti-oxydant et sa forme active, suivi d'une réaction rapide entre cette dernière et l'hydroperoxyde :



C. INHIBITION DE LA REACTION D'OXYDATION RADICALAIRE DU SQUALANE A 120° C

- Lorsque la réaction est initiée par des hydroperoxydes, à des concentrations comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} mol.l⁻¹, l'intervention de l'alkyl phénate sulfure ne provoque pas l'apparition d'une période d'induction significative. L'action de l'anti-oxydant se manifeste par la diminution de la vitesse d'oxydation. Dans ces conditions, la réaction :

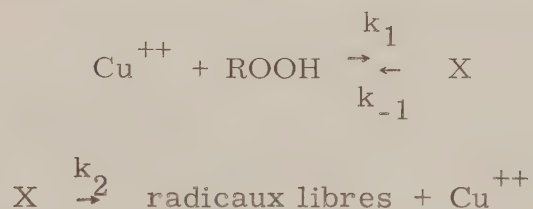


n'est pas prépondérante vis-à-vis de la réaction de propagation :



L'activité d'un dialkyl dithiophosphate de zinc est fortement tributaire de la nature de l'hydroperoxyde mis en œuvre pour initier la réaction.

- La réaction d'oxydation radicalaire du squalane peut également être thermosensibilisée par un sel métallique tel que le naphtéate de cuivre. L'action de ce dernier est interprétée par sa participation à l'étape d'initiation et implique la formation, avec l'hydroperoxyde de squalane, d'un complexe primaire X, lequel est susceptible de fournir des radicaux libres :



L'intervention de l'alkyl phénate sulfure, contrairement à son mode d'action précédent, se manifeste principalement par l'existence d'une période d'induction, ce qui signifie que dans ces conditions, la réaction :



est prépondérante vis-à-vis de toute autre action des radicaux libres peroxydiques. Toutefois, les meilleurs résultats paraissent devoir être obtenus avec les anti-oxydants tels que la phényl β naphtylamine, susceptibles de provoquer une certaine désactivation du catalyseur.

D. ACTIVITE EN SERVICE DANS UN MOTEUR

Les propriétés anti-oxydantes de l'alkyl phénate sulfure, ainsi que de la phényl β naphtylamine et d'un dialkyl dithiophosphate de zinc ont été confirmées et comparées au cours d'une série d'essais sur moteur au banc.

L'ensemble des résultats ainsi obtenus apporte une contribution à la compréhension des mécanismes souvent complexes par lesquels des additifs industriels assurent une protection efficace des huiles lubrifiantes, en service dans les moteurs, contre l'action dégradante de l'oxygène atmosphérique.

D'un point de vue plus appliqué, les techniques développées à cet effet offrent une alternative, pour l'évaluation des anti-oxydants, à la réalisation d'une série d'essais sur moteur parfois stérile, souvent longue, toujours onéreuse et dont les retombées fondamentales, eu égard à la complexité des systèmes mis en jeu, demeurent aléatoires et limitées. Une démarche plus féconde serait l'étude approfondie au laboratoire, suivie d'une vérification sur machine réelle. Ainsi utilisés, les essais au laboratoire et sur moteur, loin de se concurrencer, se complètent et s'épaulent.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. APPAREILLAGE

Les réactions d'oxydation sont conduites en système statique dans un réacteur en verre "Pyrex" de 300 cm³. La température est maintenue constante à $\pm 0,1^\circ$ C grâce à un thermostat qui assure la circulation d'un fluide thermorégulé dans une jaquette entourant le réacteur. L'agitation est effectuée au moyen d'un barreau magnétique enrobé de téflon dont la vitesse de rotation élevée assure un contact intime entre la phase liquide et l'oxygène.

L'oxygène est maintenu à température et pression constantes dans une burette calibrée et étalonnée mise en relation avec le réacteur. L'absorption d'oxygène au cours de la réaction est compensée par l'introduction dans la burette d'un volume de phtalate de butyle identique à celui de l'oxygène consommé.

Le schéma de l'appareillage utilisé est présenté par la figure 2.

II. MATIERES PREMIERES

1. Squalane

Sa masse volumique à 20° C est de 0,81 g.ml⁻¹. Le test à l'iodure de potassium a montré que sa teneur en hydroperoxyde est inférieure à 10⁻⁴ mol.l⁻¹. D'autre part, l'analyse par spectrométrie infrarouge a montré qu'il est exempt d'hydrocarbures aromatiques ou oléfiniques.

2. Azodicyclohexane nitrile (ADCN)

Préparation (53).

Recristallisé dans l'éther F = 114 - 115° C.

3. o-dichlorobenzène

Après distillation $d_4^{20} = 1,306$, $N_D^{20} = 1,5515$

$T_{eb} = 85^\circ$ C sous 40 mmHg

4. Hydroperoxyde de tertiobutyle

Solution contenant 75 % d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 25 % de peroxyde de ditertiobutyle.

5. Hydroperoxyde de squalane

Préparé au laboratoire par oxydation du squalane à 100° C en système dynamique d'oxygène pur. L'oxygène actif formé au cours de l'oxydation est suivi par dosage iodométrique (47). Dès que la concentration en hydroperoxyde atteint une valeur voisine de 5.10^{-2} mol.l⁻¹, la solution oxydée est trempée puis stockée à - 15° C. L'analyse du produit final d'oxydation a été effectuée par spectrométrie infrarouge. L'indice de carbonyle, défini comme la densité optique ($\log \frac{I_0}{I}$), à 1 670 cm⁻¹, rapporté au produit pur sous 1 mm d'épaisseur est égal à 0,29.

6. Hydroperoxyde de cumène

Solution à 5,2 mol.l⁻¹ de produit actif dilué dans l'hydrocarbure correspondant.

7. Naphténate de cuivre

Il contient 10 % en poids de cuivre. Il a été purifié par dissolution dans l'acétone.

8. Additifs anti-oxydants

Tous les additifs utilisés sont des produits de fabrication industrielle. Ils sont fournis soit en l'état pur, soit en solution dans une huile minérale de base ; tel est le cas de l'alkyl phénate sulfure et du dialkyl dithiophosphate de zinc dont les solutions contiennent respectivement 40 et 80 % de produit actif.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. L. BAHKS, A. J. CHALK, J. E. DAWSON et J. F. SMITH. - Nature, 1954, 174, 4 423, 274.
2. G. M. BARRETT. Rev. Inst. Français du Pétrole, 1961, 16, 3, 306.
3. L. BATEMAN. - Quart. Rev. 1954, 8, 147.
4. L. BATEMAN, H. HUGHES et A. L. MORRIS. Disc. Faraday Soc., 1953, 14, 190.
5. C. E. H. BAWN. - J. of Oil and Colour, 1953, 36, 398, 443.
6. C. E. H. BAWN et J. A. SHARP. - J. Chem. Soc., 1957, 1 854 et 1 866.
7. A. BILLON, M. DERRIEN et J. C. LAVERGNE. - "Fabrication de bases d'huiles nouvelles par le procédé I. F. P. d'hydrorafinage" 34^e A. P. I. Meeting. Refining Division. Chicago, 12-13 mai 1969.
8. J. L. BOLLAND. - Quart Rev. 1949, 3, 1.
9. J. L. BOLLAND et P. TEN HAVE. - Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 201.
10. C. E. BOOZER, G. S. HAMMOND et Coll. - J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3 861, 1955, 77, 3 233 et 3 238.
11. B. BOURDONCLE, C. MEYER et J. C. BALACEANU. - Bul. Soc. Chim. France. 1965, 2 780.
12. B. BOURDONCLE et G. PARC. - Rev. Inst. Français Pétrole, 1969, XXIV, 1 073.
13. B. BOURDONCLE et G. PARC. - "La résistance à l'oxydation des bases lubrifiantes hydrorafinées". Conférence présentée à l'AFTP (section des Applications), 19 nov. 1969.
14. A. J. BURN. - Tétraédron 1966, 22, 2 153.
15. A. J. BURN. - Symposium on Reaction of Molecular Oxygen with Organic Compounds Stanford Research Institute. San Francisco, 28 août au 1^{er} septembre 1967.
16. A. J. CHALK et J. F. SMITH. - Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 1 214 et 1 235.
17. C. W. CHIEN. - J. Phys. Chem. 1967, 71, 2 247.
18. T. COLCLOUGH et J. I. CUNNEEN. - J. Chem. Soc. 1964, 4 790.

19. G. H. DENISON et F. W. KAVANAGH. - "Recent trends in automotive lubricating oil research". 4th W. P. C. section VI/C, 1955, 75.
20. E. T. DENISOV. - Russian J. Phys. Chem, 1964, 38, 1, 1.
21. E. T. DENISOV, A. L. ALEXANDROV et V. P. SHEREDIN. - Iz. Akad. Nauk. S. S. S. R. - Ser. Khim. - 1964, 9, 1 583.
22. D. P. DODGSON. - Petroleum, Avril 1958, 119.
23. N. M. EMMANUEL, E. T. DENISOV et Z. K. MAIZUS. - "Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons". Plenum Press, New York, 1967.
24. N. M. EMMANUEL, Z. K. MAIZUS et I. P. SKIBIDA. - Angew. Chem. - Internat. Edit. 1969, 8, 97.
25. B. V. EROFEEV et T. I. SOROKO. - J. Appl. Chem. U. S. S. R. 1960, 900.
26. A. FARKAS et E. PASSAGLIA. - J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 3 333.
27. K. FLEMING et J. HUGHES. - J. Inst. Petrol. 1953, 518.
28. J. F. FORD. - J. Inst. Petrol. 1968, 54, 198.
29. J. W. L. FORDHAM et H. L. WILLIAMS. - Canad. J. Res. 1949, 27 B, 943.
30. C. E. FRANK. - Chem. Rev. 1950, 46, 155.
31. E. N. FURANOVA, S. G. ARABJAN et M. N. OŽOGUNA. - Khim. i tehnol. topl. i masel, 1963, 9, 59-64.
32. C. W. GEORGI. - "Motor Oils and Engine Lubrication". Reinhold, New York, 1950.
33. J. E. GERMAIN. - International Science and Technology, sept. 1965, p. 44.
34. J. H. GILKS. - J. Inst. Petrol. 1964, 50, 309.
35. J. D. HOLDSWORTH, G. SCOTT et D. WILLIAMS. - J. Chem. Soc. 1964, 4 692.
36. R. HOLLINGHURST et A. SINGLETON. - J. Inst. Petrol. 1969, 55, 205.
37. K. U. INGOLD. - Chem. Rev. 1961, 61, 563.
38. N. I. ITINSKAJA et M. D. DEGTJAREV. - Khim. i tehnol. topl. i masel 1957, 10, 47.
39. S. IVANOV et D. SHOPOV. - Dokl. Acad. Sci. Bulg. 1965, 18, 845.

40. G. I. JENKINS et C. M. A. HUMPHREYS. - J. Int. Petrol. 1965, 51, 1.
41. J. C. JUNGERS et Coll. - "Cinétique Chimique Appliquée". Editions Technip, Paris, 1958.
42. P. KALIL. - N. L. G. I. Spokesman, 1962, 179.
43. G. W. KENNERLY et W. L. PATTERSON. - Ind. Eng. Chem. 1956, 48, 1917.
44. H. KROPT. - Liebiys Ann. 1960, 637, 73.
45. A. S. KUZMINSKY, V. D. ZAITSEVA et N. N. LEZHNEV. - Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 1959, 125, 1 057.
46. R. LOMBARD et L. ROMMERT. - Bull. Soc. Chim. France, 1956, 36.
47. W. O. LUNDBERG. - "Autoxidation and Antioxidants". Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New-York, 1961.
48. G. MILIOTIS, B. BOURDONCLE et G. PARC. - Bul. Soc. Chim. France 1969, 847.
49. G. MILIOTIS, B. BOURDONCLE et G. PARC. - Bul. Soc. Chim. France, 1969, 4 402.
50. N. P. NEUREITER et D. E. BOWN. - I. and E. C. Product Research and Development, 1962, 1, 236.
51. M. NICLAUSE. - J. de Chimie Phys. 1952, 49, 157.
52. M. NICLAUSE. - Publ. Scien. et techn. Ministère de l'Air, 1954, 292.
53. C. G. OVERBERGER et Coll. - J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2 661, 1953, 75, 2 078.
54. N. G. PUČKOV, M. S. BOROVAJA, G. P. BELJANČIKOV et V. M. GAVRJUKHIN. - Khim. i tekhnol. topl. i masel, 1957, 2, 49.
55. A. ROBERTSON et W. A. WATERS. - Trans. Faraday Soc. 1946, 42, 201.
56. A. ROBERTSON et W. A. WATERS. - J. Chem. Soc. 1948, 1 574.
57. C. S. SCANLEY et R. LARSON. - SAE National Fuels and Lubricants Meeting, Nov. 1958, SAE paper n° 107 C.
58. A. SCHILLING. - "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs". Editions Technip, Paris 1962.
59. A. SCHILLING. - Ingénieurs de l'automobile, n° spécial, avril 1969.
60. G. SCOTT. - "Atmospheric oxidation and antioxidants". Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.

61. J. R. SHELTON et D. N. VINCENT. - J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2 433.
62. D. SHOPOV, S. K. IVANOV et V. V. IVANOVA. - Revue Inst. Fr. Pétrole, 1969, XXII, 1 520.
63. C. V. SMALHEER et T. W. MASTIN. - J. Inst. Petrol. 1956, 42, 337.
64. V. STANNETT et R. B. MESROBIAN. - J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 4 125.
65. N. T. STEWART et F. A. STUART. - "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Interscience, New York 1963, Vol. 7.
66. W. D. THOMAS. - Petroleum Refiner, 1953, 32, 2, 103.
67. J. R. THOMAS et O. L. HARLE. - J. Phys. Chem. 1959, 63, 1 027.
68. H. TWIGG. - Disc. Faraday Soc. 1953, 14, 240.
69. N. URI. - Nature 1956, 177, 1 177.
70. N. URI. - Chem. and Indust. (London) 1956, 515.
71. U. S. P. - 2, 197, 833, 1940, Avril 23.
72. U. S. P. - 2, 228, 654, 1941, Jan. 14.
73. U. S. P. - 2, 228, 661, 1941, Jan. 14.
74. U. S. P. - 2, 360, 302, 1944, Oct. 10.
75. U. S. P. - 2, 402, 448, 1946, Juin 18.
76. U. S. P. - 2, 451, 345, 1948, Oct. 12.
77. U. S. P. - 2, 680, 096, 1954, Juin 1.
78. U. S. P. - 2, 781, 403, 1957, Fév. 12.
79. C. WALLING. - "Free radicals in solution". John Willey and Sons Inc, New York, 1957.
80. A. L. WILLIAMS et E. A. OBERRIGHT. - "The oxidation of lubricating oils at high temperatures". ASME, 1959, paper n° 59, Lub. 8.
81. R. B. WRIGHT. - Petroleum, 1962, 412.
82. JU. S. ZASLAVSKIJ, G. I. ŠOR et V. N. MONASTYRSKIJ. - Khim. i. Tekhnol. topl. i. masel, 1959, 2, 51.
83. H. H. ZUIDEMA. - Chem. Rev. 1946, 38, 197.

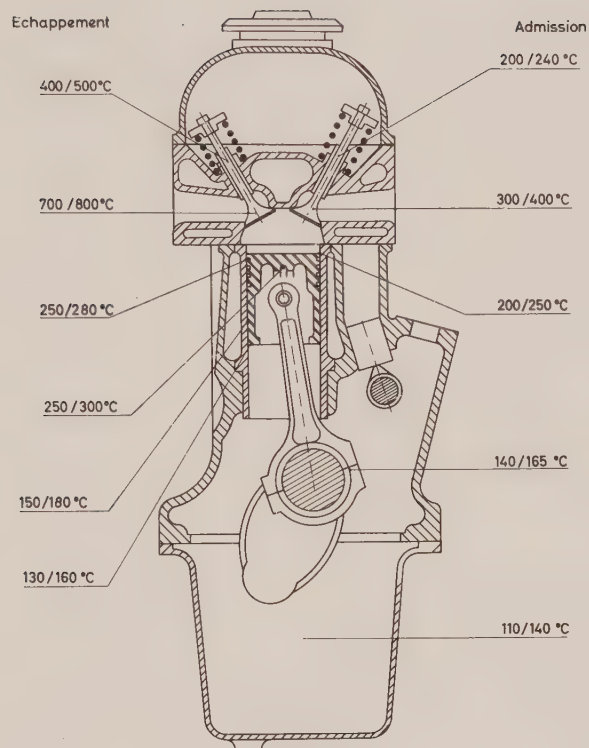


Figure 1
 Températures maximales atteintes
 dans les différentes zones d'un moteur à essence
 (avec l'aimable autorisation de M. A. Schilling)

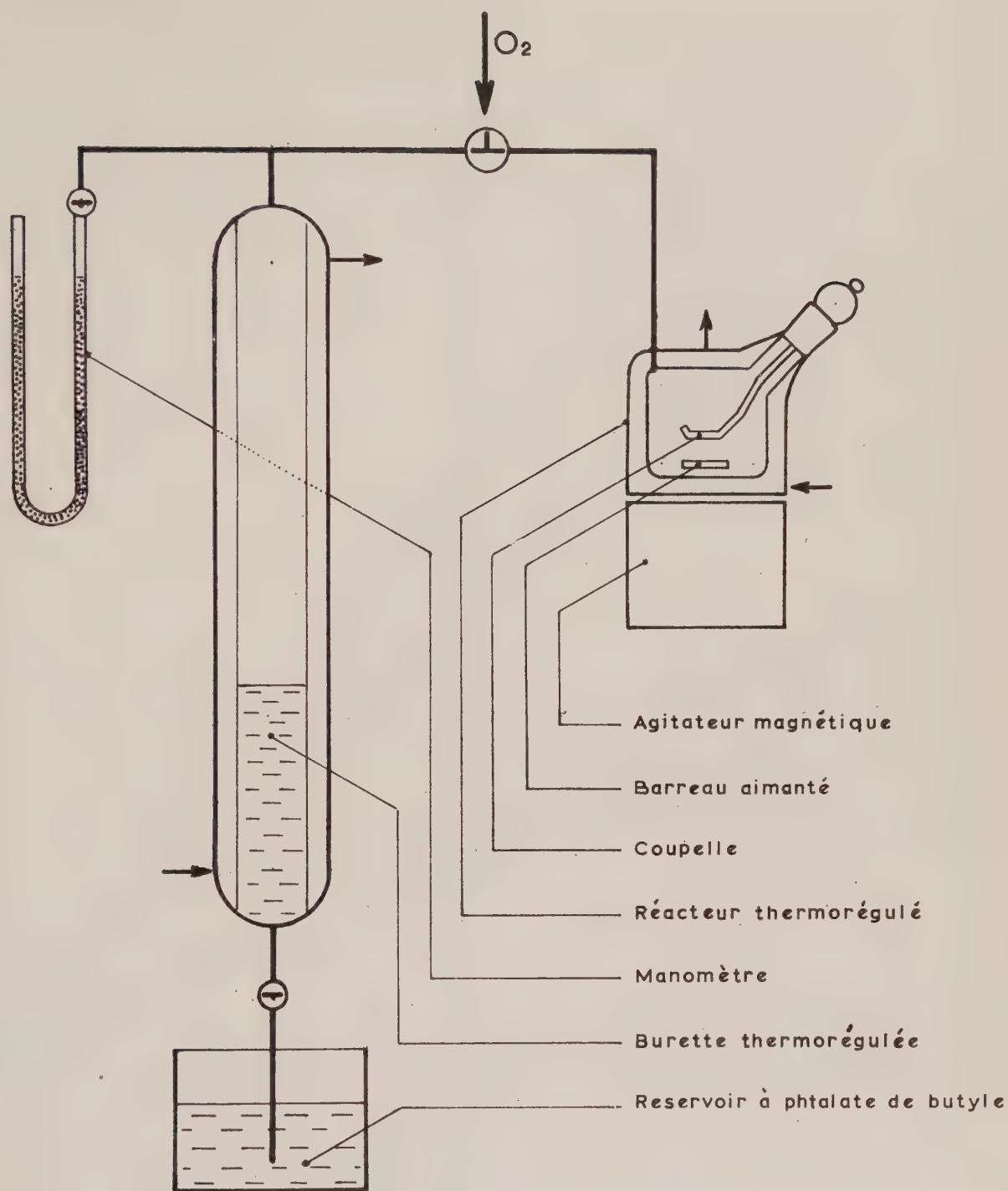


FIGURE 2

Schéma de l'appareillage

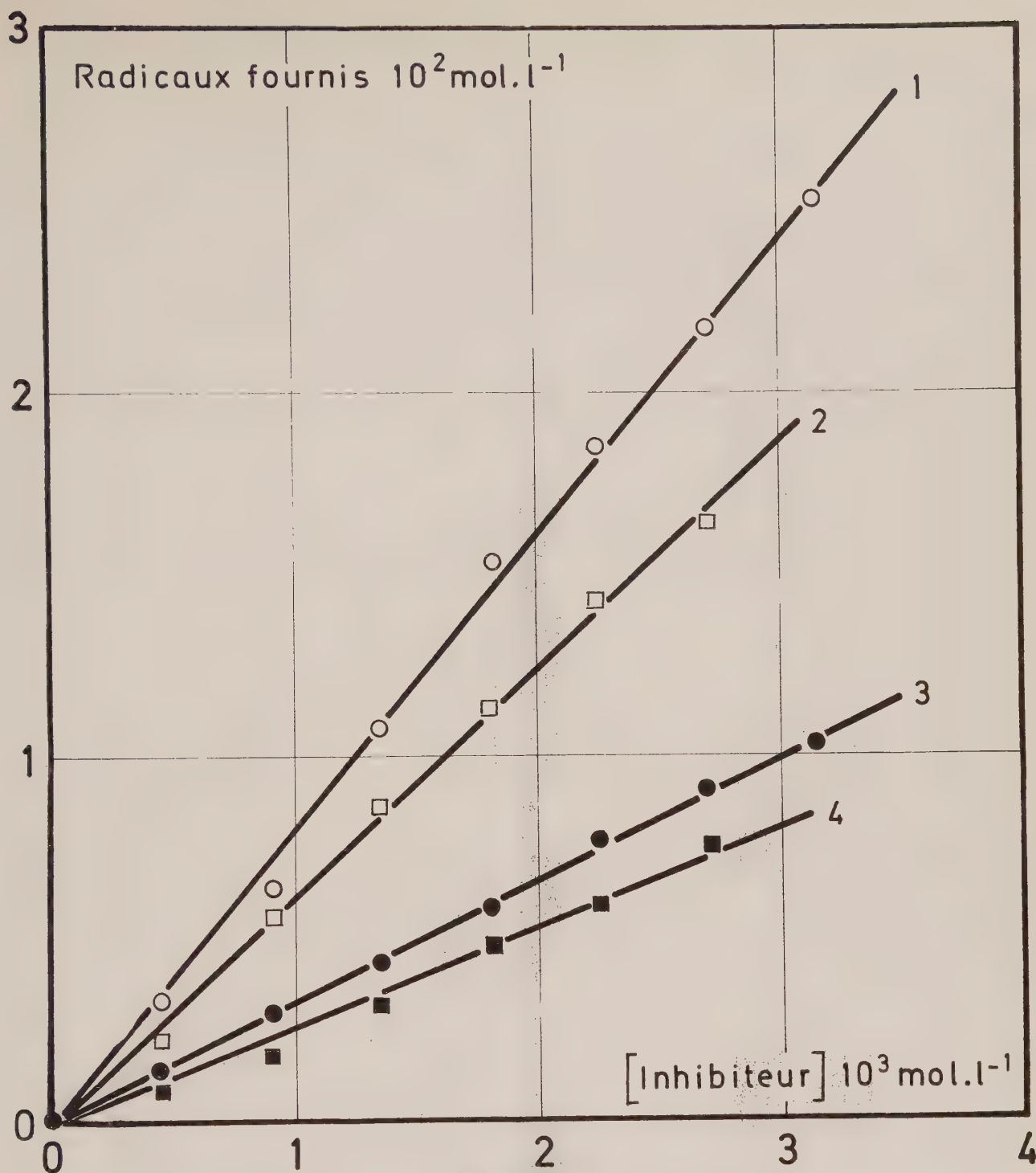


FIGURE 3

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN INHIBITEUR SUR
LA QUANTITE DES RADICAUX LIBRES DESACTIVES

$T = 120^\circ\text{C},$

- | | | |
|-----------------------------|----------|-------------------------------|
| ○ Alkyl phénate sulfure, | squalane | 100 % |
| □ Ditertiobutyl paracrésol, | squalane | 100 % |
| ● Alkyl phénate sulfure, | squalane | 40 % + o-dichlorobenzène 60 % |
| ■ Ditertiobutyl paracrésol, | squalane | 40 % + o-dichlorobenzène 60 % |

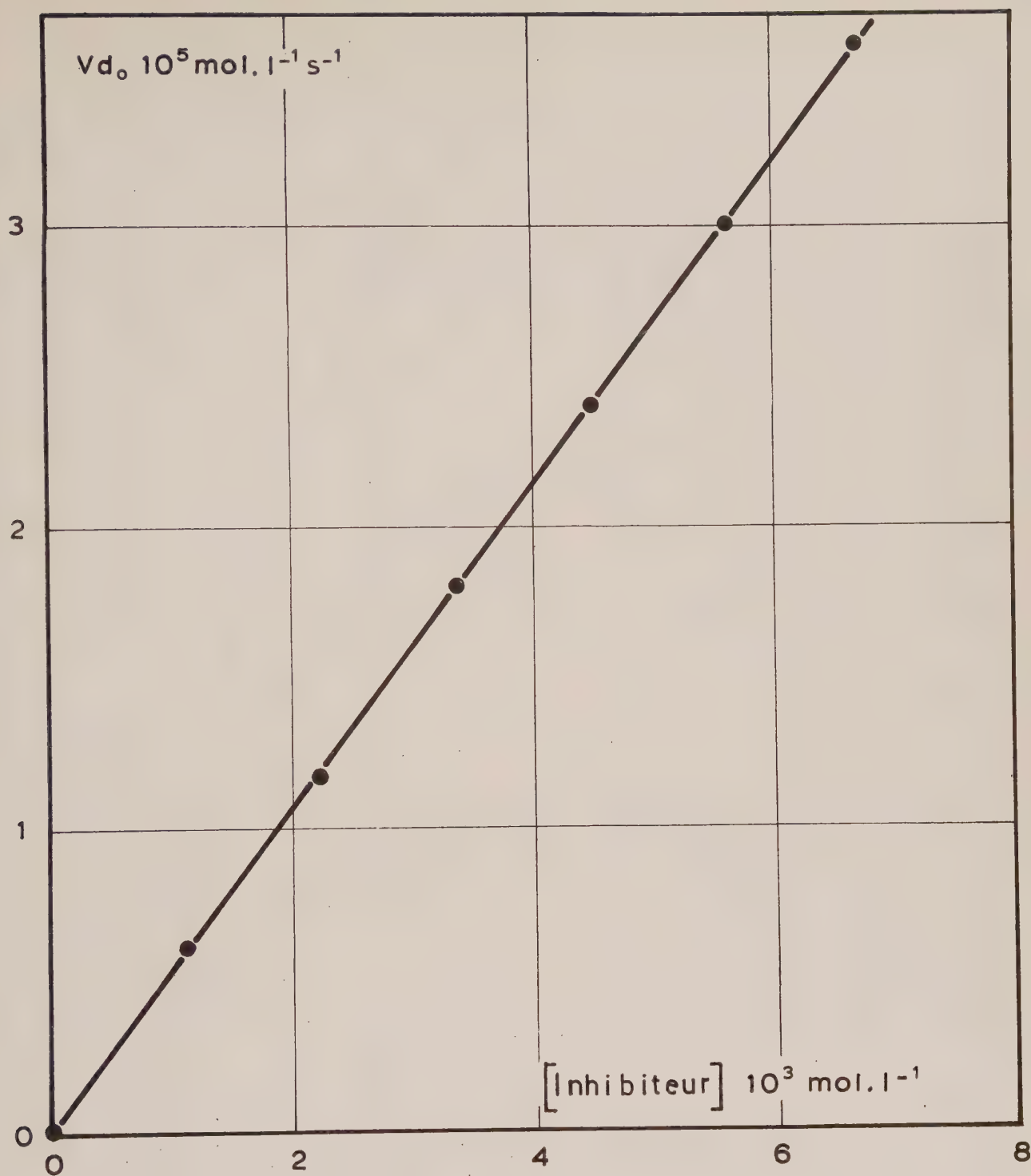


FIGURE 4

ORDRE PAR RAPPORT A L'INHIBITEUR

$$T = 110^\circ\text{C}, \quad [ROOH]_0 = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

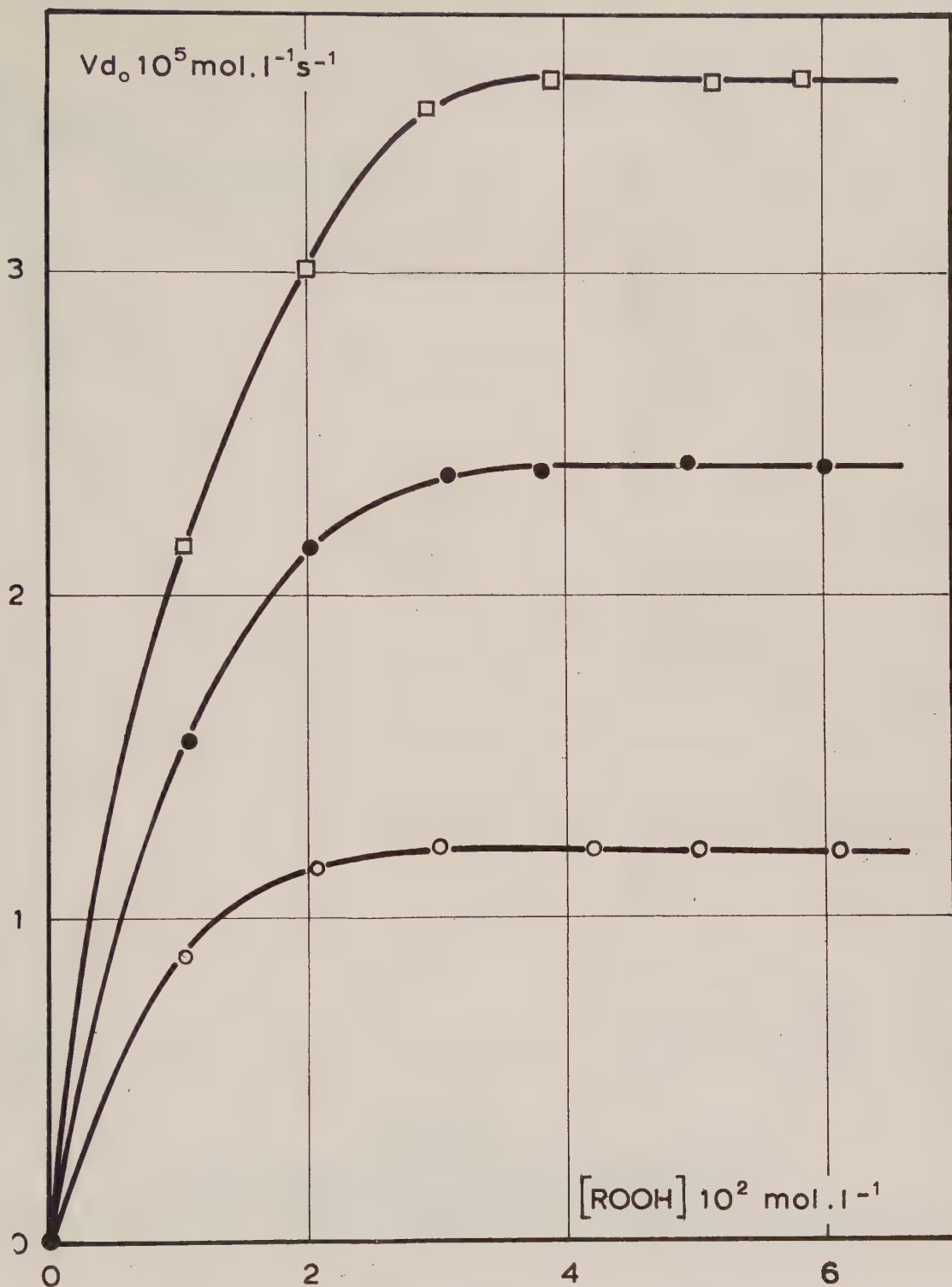


FIGURE 5

ORDRE PAR RAPPORT A L'HYDROPEROXYDE

(solvant : o-dichlorobenzène)

$T = 110^\circ\text{C}$

- [Alkyl phénate sulfure] = $2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- [Alkyl phénate sulfure] = $4,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- [Alkyl phénate sulfure] = $6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

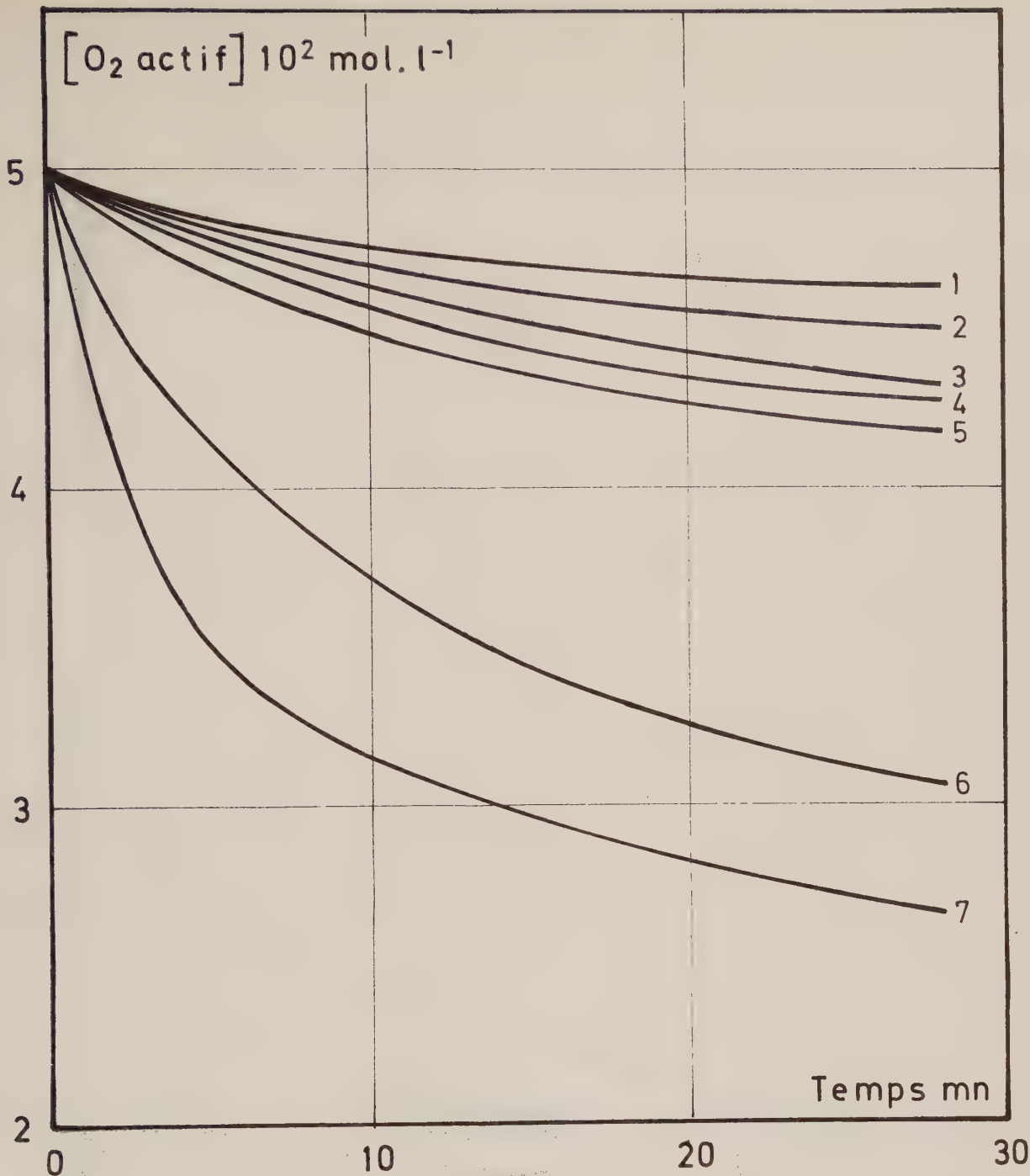


FIGURE 6

INFLUENCE DES ANTIOXYDANTS SUR LA DECOMPOSITION
DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE

$T = 110^{\circ}\text{C}$, $[\text{ROOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Antioxydant}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Sans antioxydant | 5 - Dodécyl phénol sulfure |
| 2 - Dodécyl phénol | 6 - Alkyl phénate sulfure |
| 3 - Phényl β naphthylamine | 7 - Dialkyl dithiophosphate de zinc |
| 4 - Diphényl sulfure | |

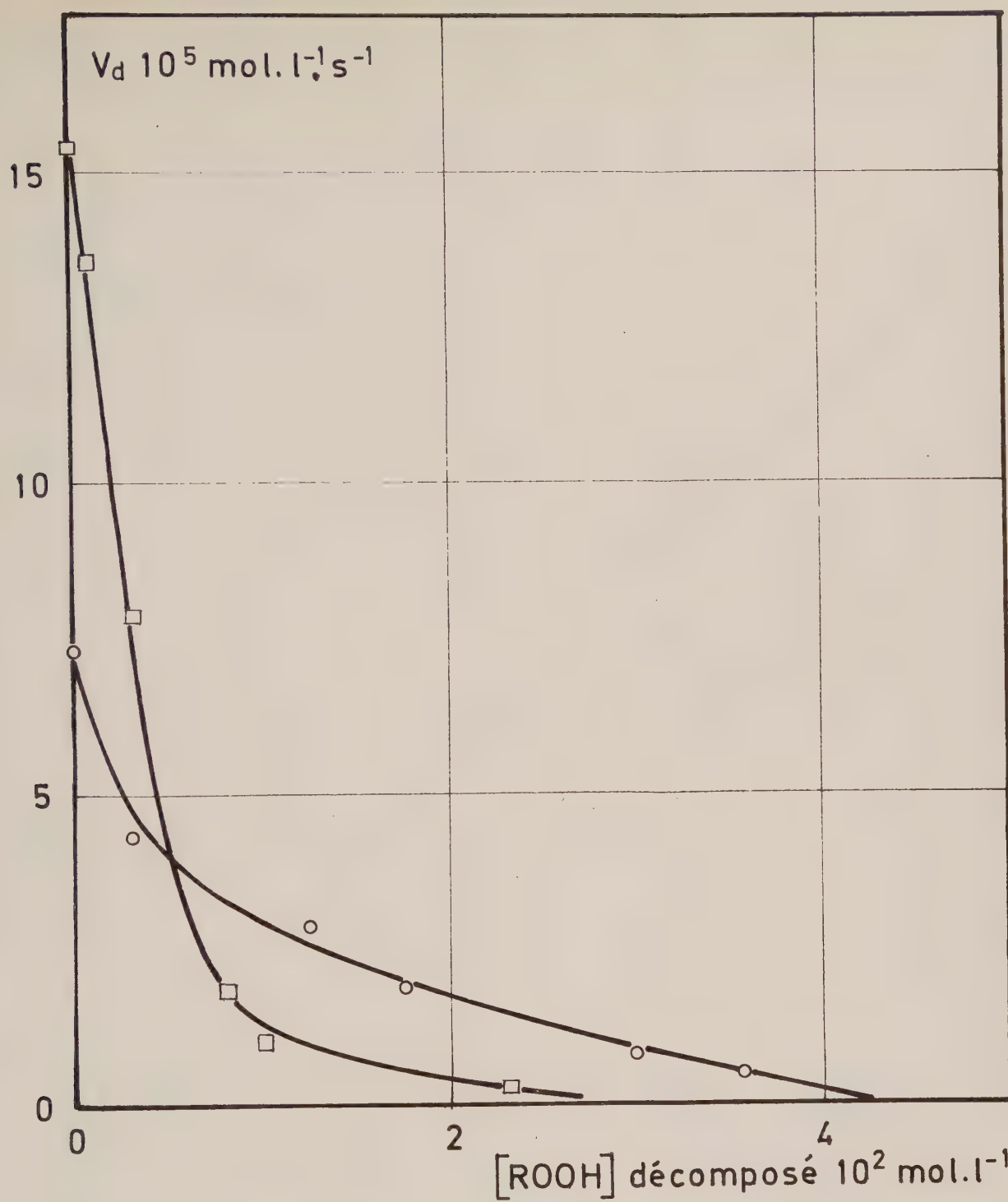


FIGURE 7

CONSOMMATION DES ANTIOXYDANTS PAR L'HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE

$T = 110^\circ\text{C}$, $[\text{ROOH}] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Antioxydant}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- Dialkyl dithiophosphate de zinc
- Alkyl phénate sulfure

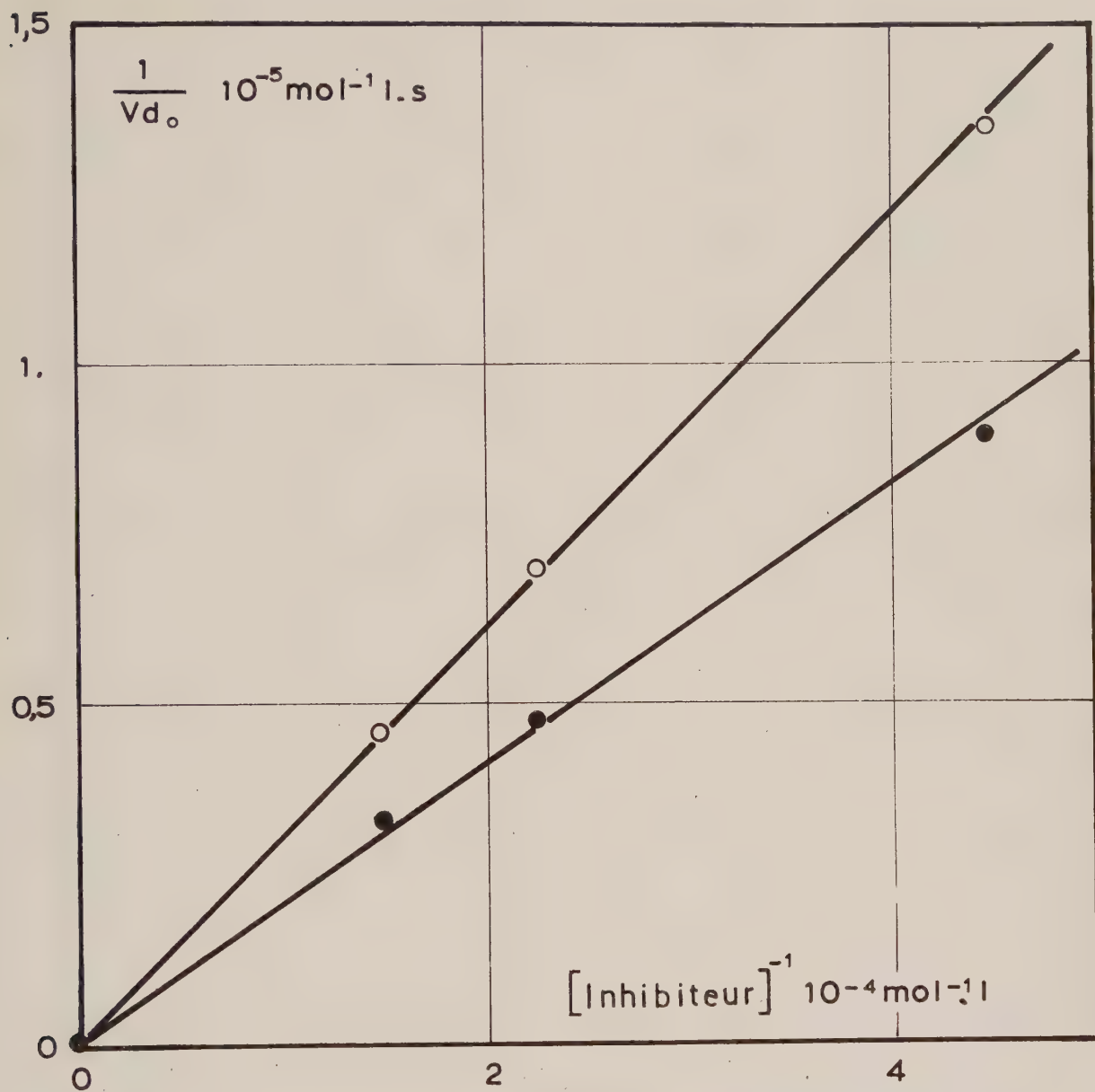


FIGURE 8

VERIFICATION DE L'EQUATION CINETIQUE GENERALE

$T = 110^{\circ}\text{C}$

- $[\text{ROOH}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
- $[\text{ROOH}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

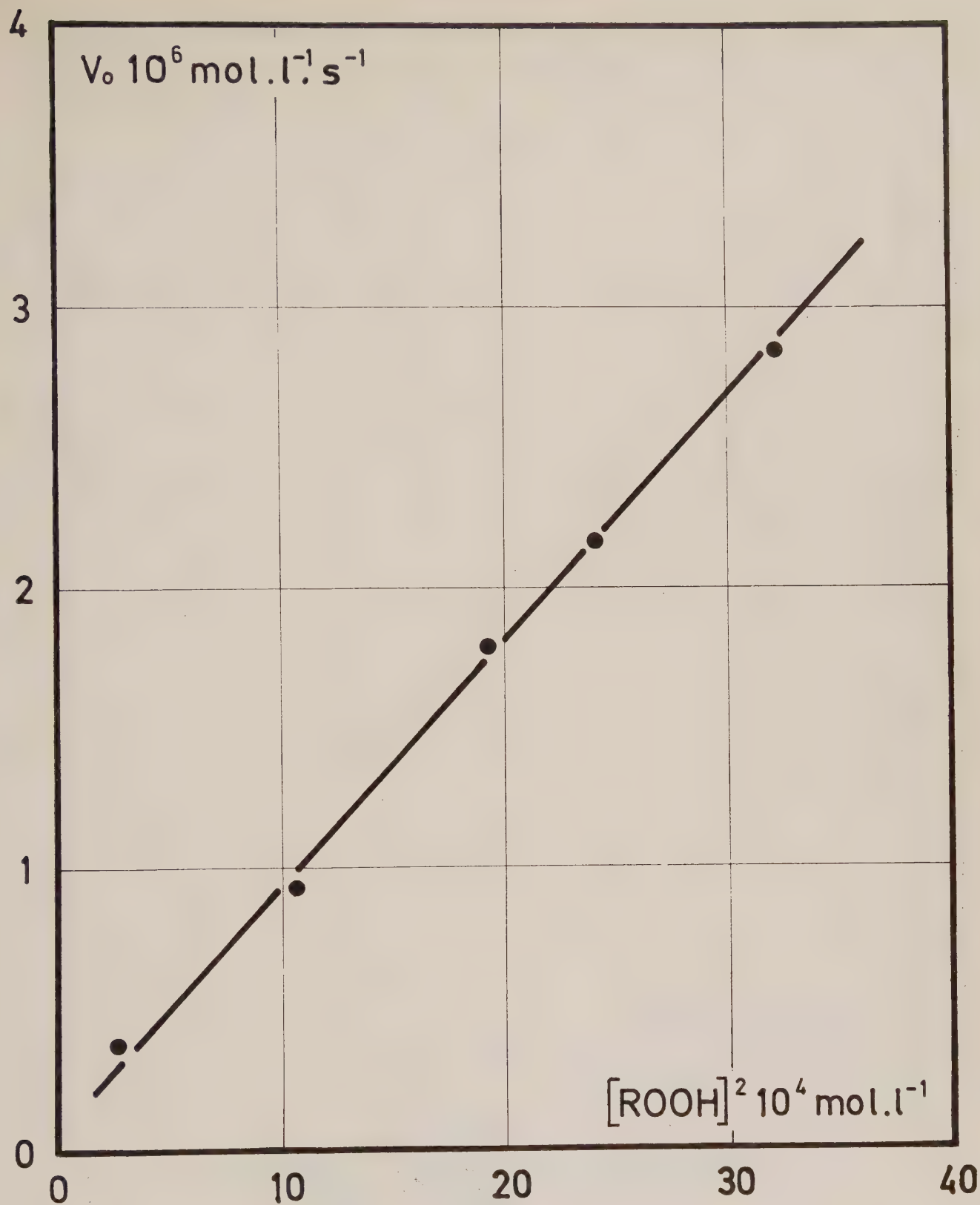


FIGURE 9

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HYDROPEROXYDE
DE SQUALANE EN PRESENCE D'INHIBITEUR

$T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{Inhibiteur}] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

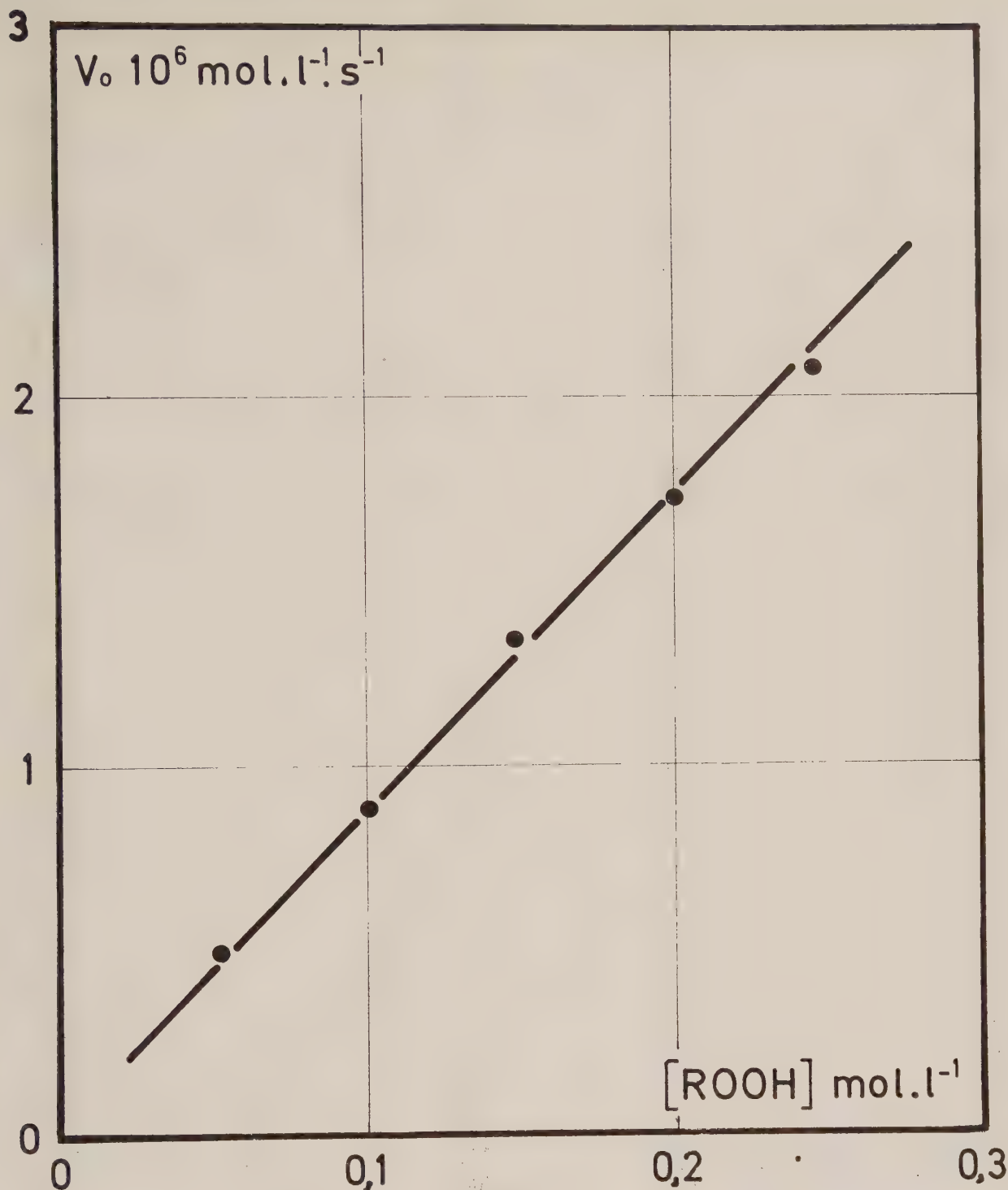


FIGURE 10

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HYDROPEROXYDE
DE CUMÈNE EN PRÉSENCE D'INHIBITEUR

$T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{Inhibiteur}] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

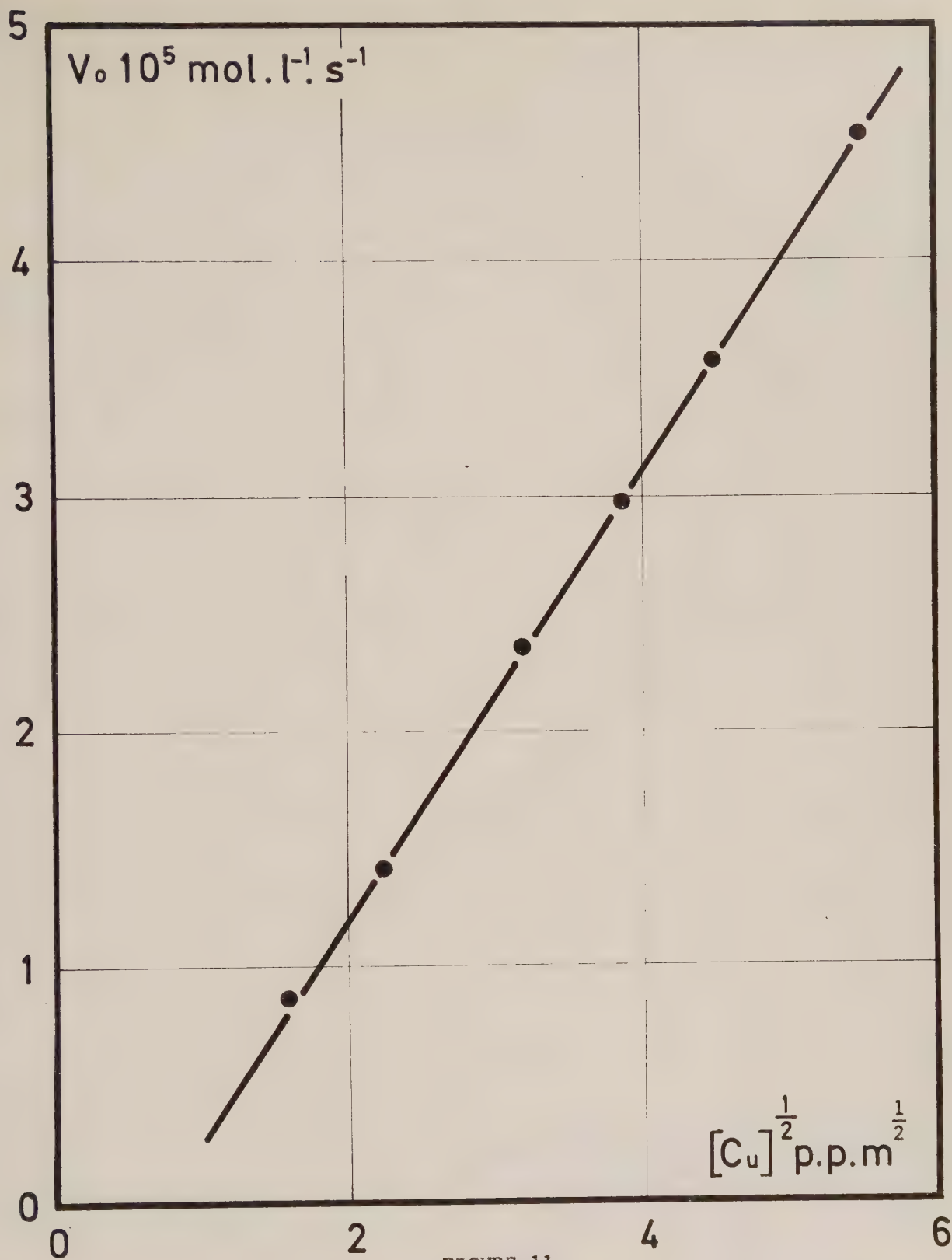


FIGURE 11

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE SOLUBLE EN L'ABSENCE D'INHIBITEUR

$T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$

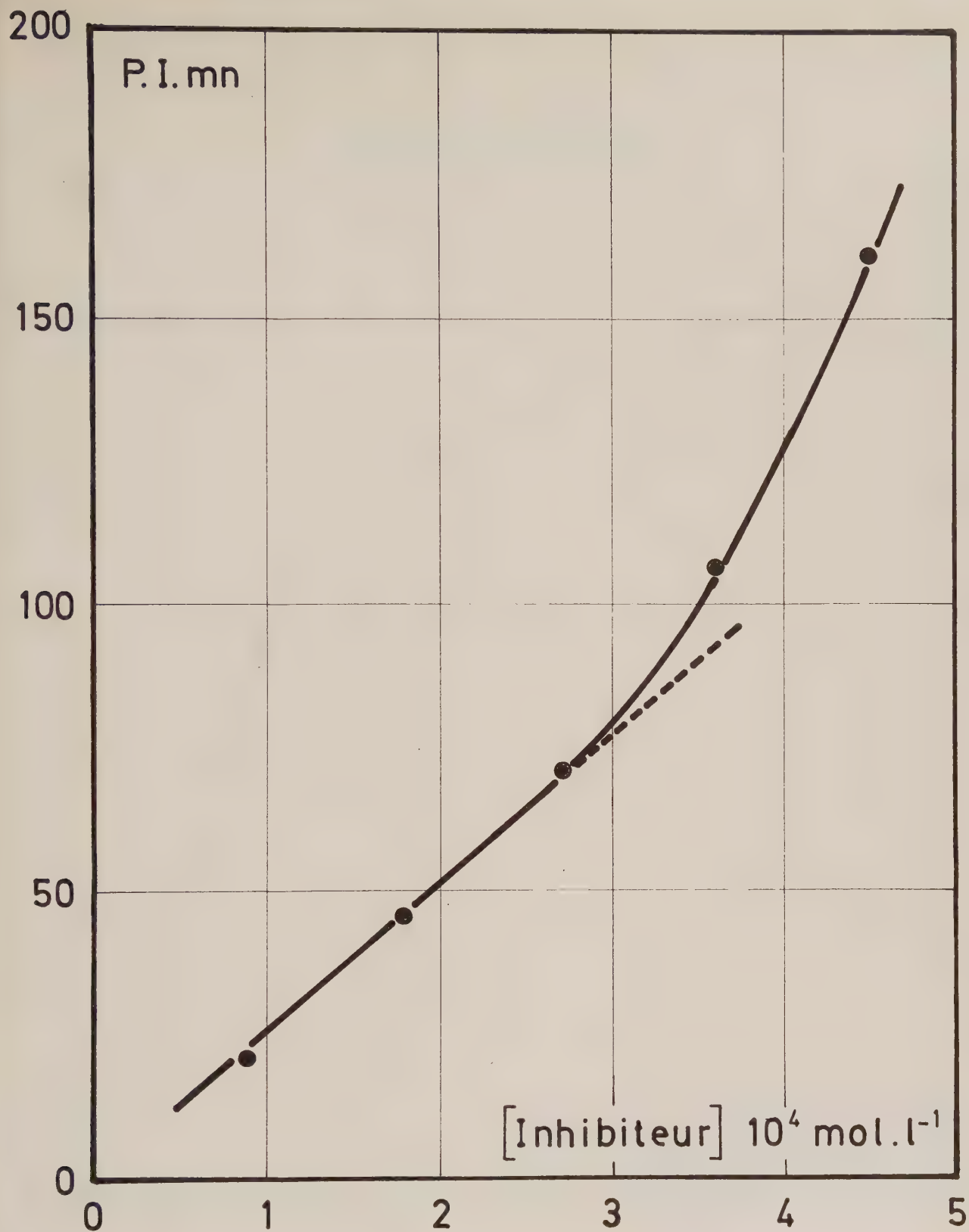


FIGURE 12

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN INHIBITEUR SUR LA PERIODE D'INDUCTION

$T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Cu}] = 20 \text{ ppm}$

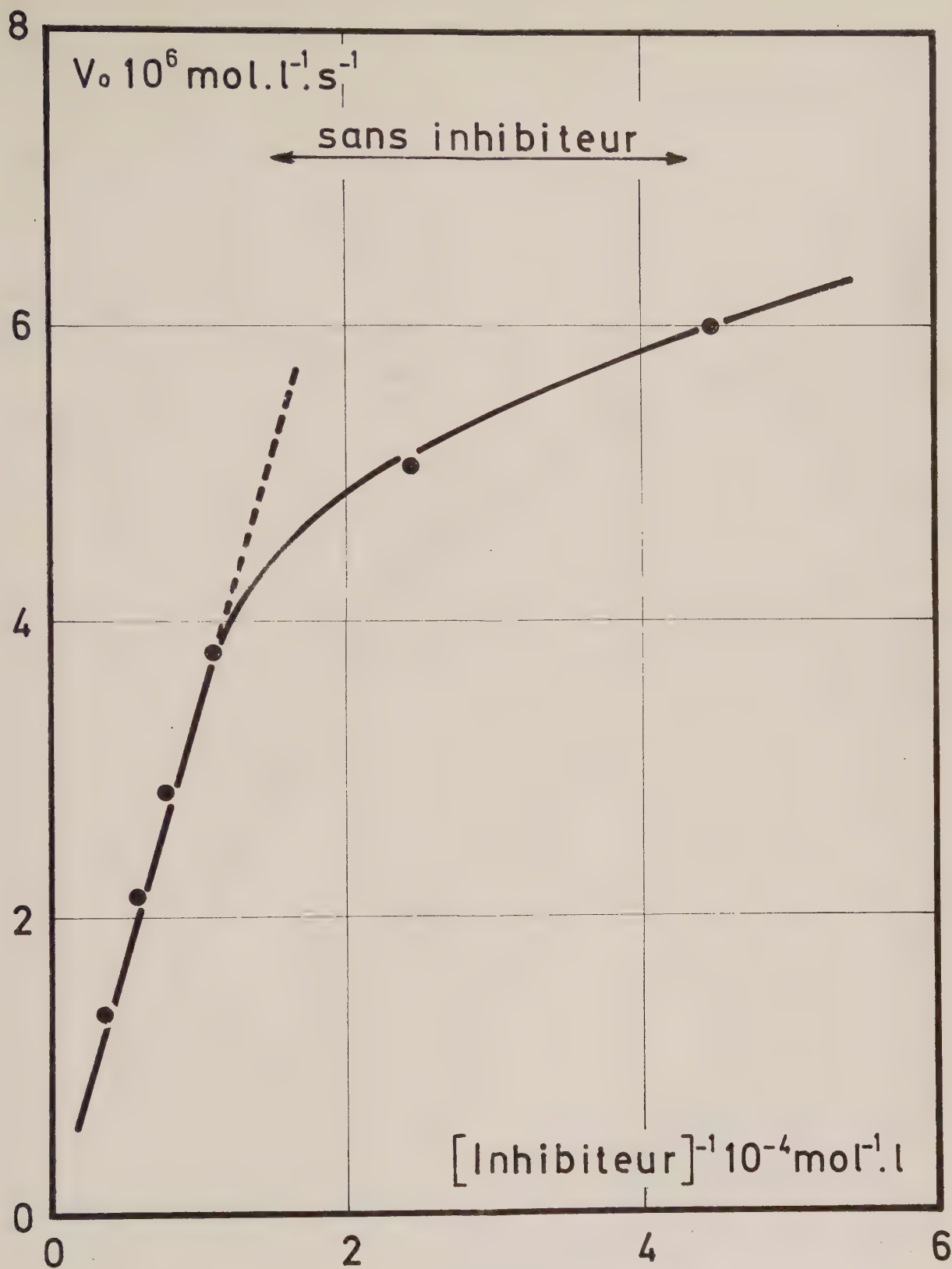


FIGURE 13

ORDRE PAR RAPPORT A L'INHIBITEUR EN PRESENCE D'HYDROPEROXYDE DE SQUALANE

$T = 120^\circ\text{C}$, $[Squalane] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$, $[ROOH]_{sq} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

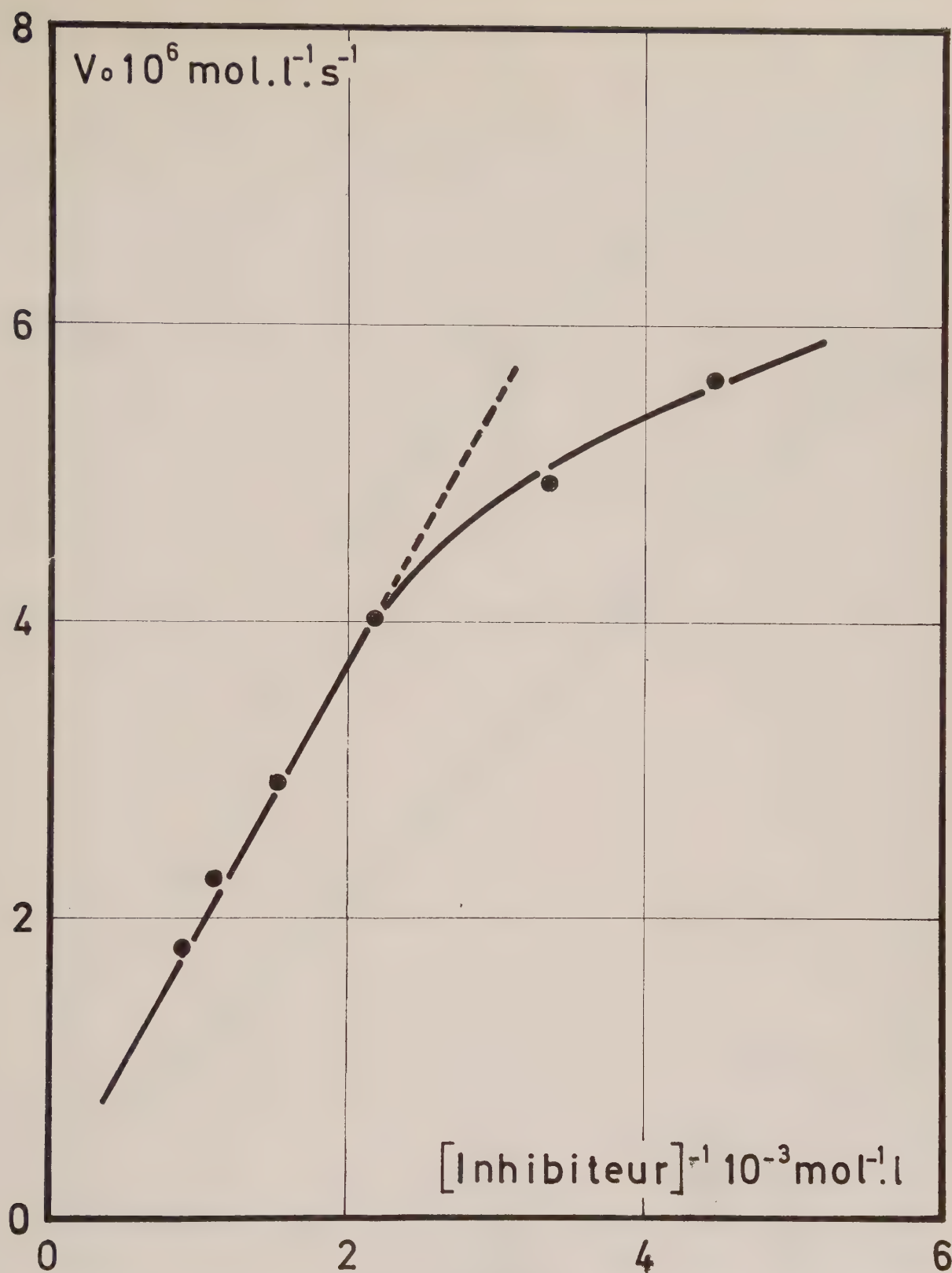


FIGURE 14

ORDRE PAR RAPPORT A L'INHIBITEUR EN PRESENCE D'HYDROPEROXYDE DE CUMENE

$T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{ROOH}]_{\text{cum}} = 2,61 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

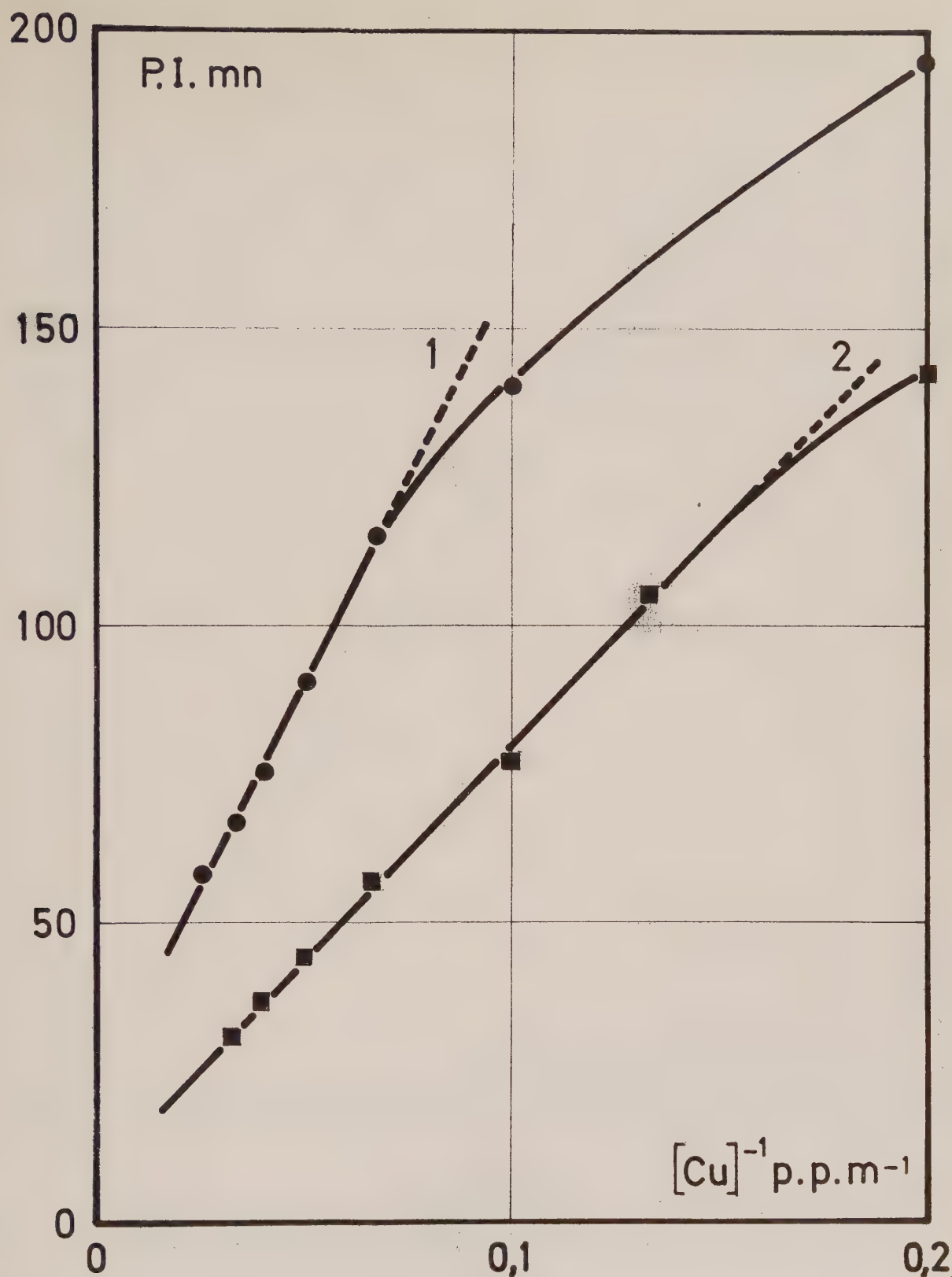


FIGURE 15

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE SOLUBLE SUR LA PERIODE D'INDUCTION

$T = 120^{\circ}\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$

● $[\text{Inhibiteur}] = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{ROOH}]_{\text{sq}} \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

■ $[\text{Inhibiteur}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{ROOH}]_{\text{sq}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

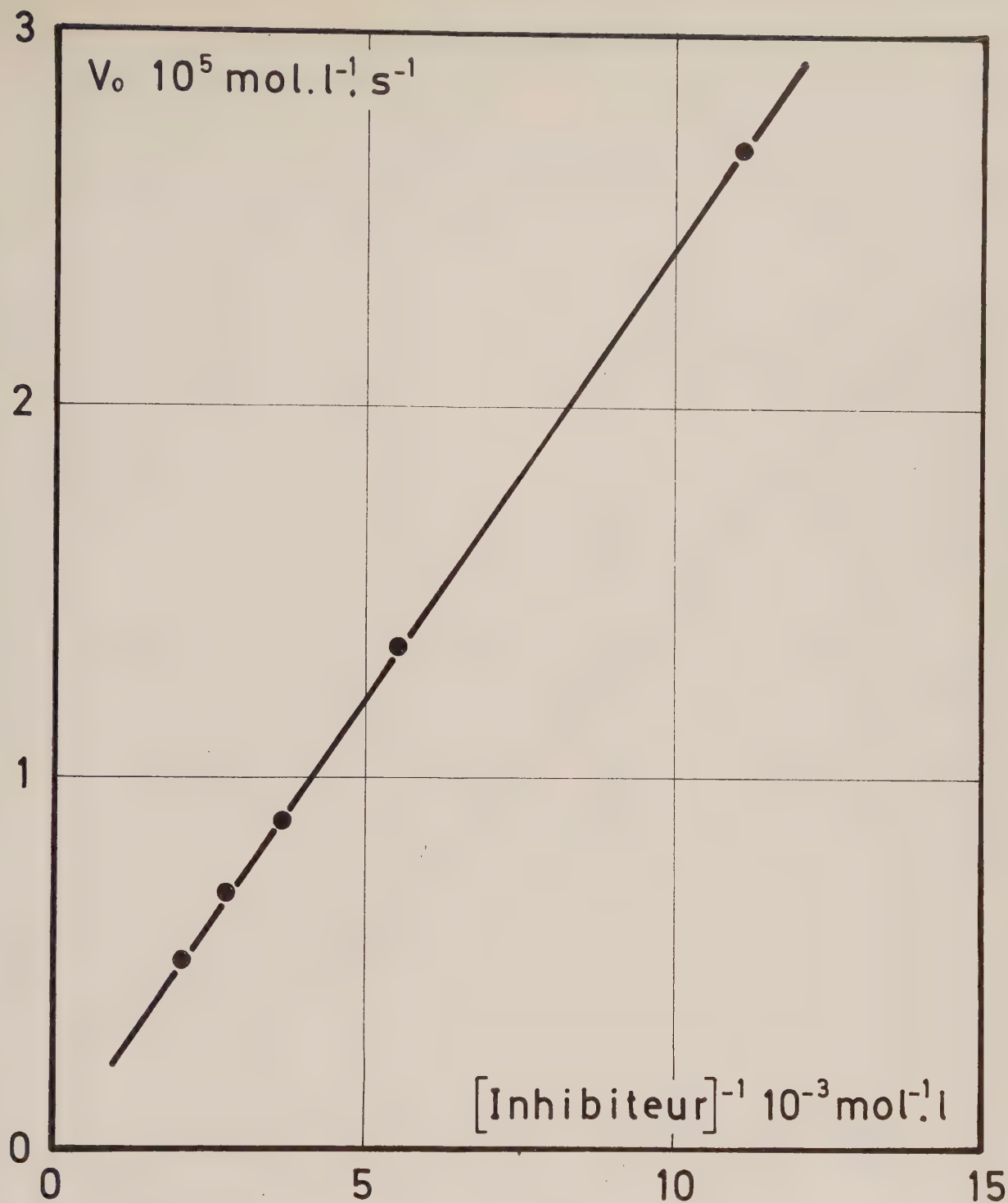


FIGURE 16

ORDRE PAR RAPPORT A L'INHIBITEUR EN PRESENCE DE CUIVRE SOLUBLE

$T = 120^\circ\text{C}$, $[Squalane] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$, $[Cu] = 20 \text{ ppm}$



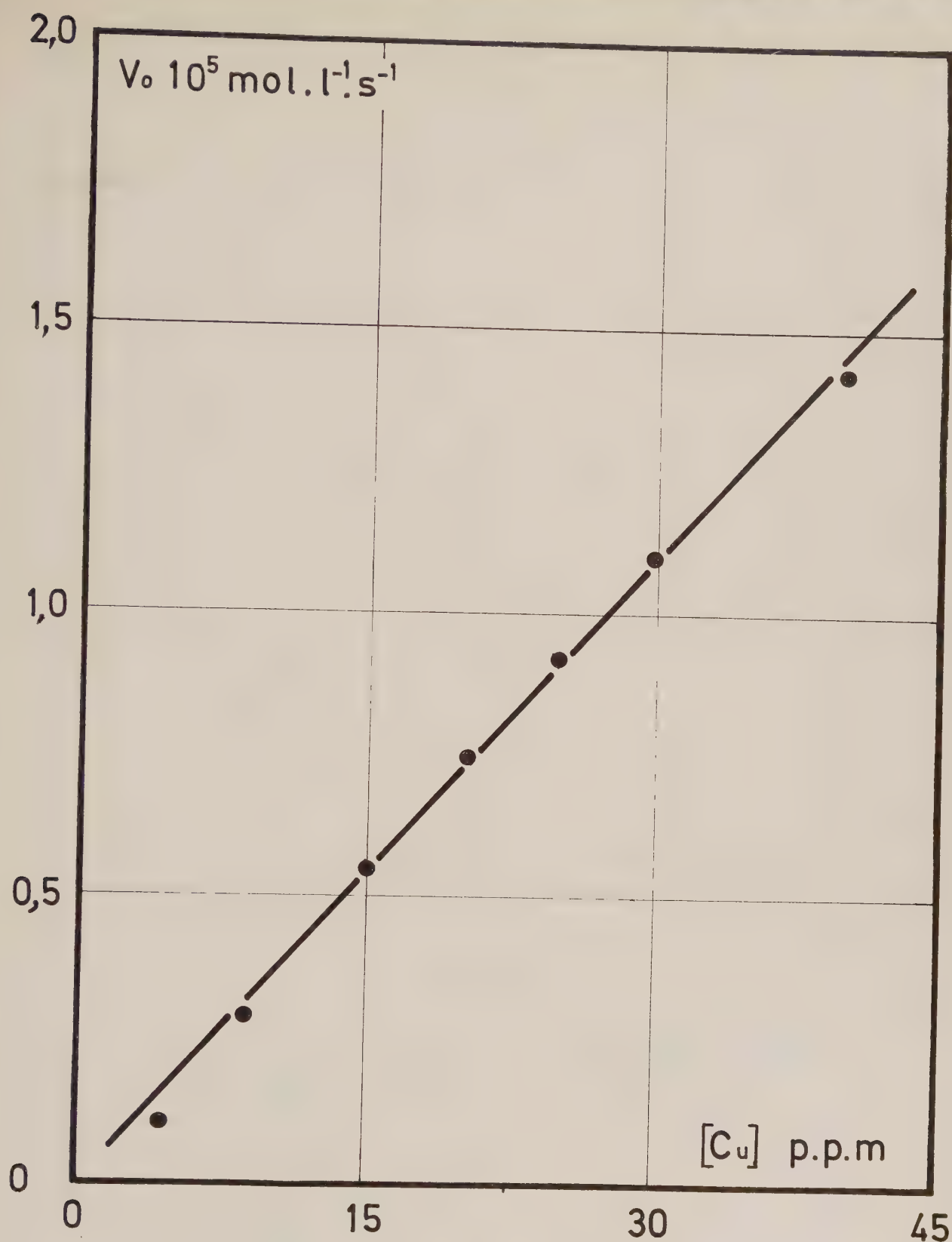


FIGURE 17

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE SOLUBLE SUR LA VITESSE D'OXYDATION

$T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{Squalane}] = 1,9 \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Inhibiteur}] = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

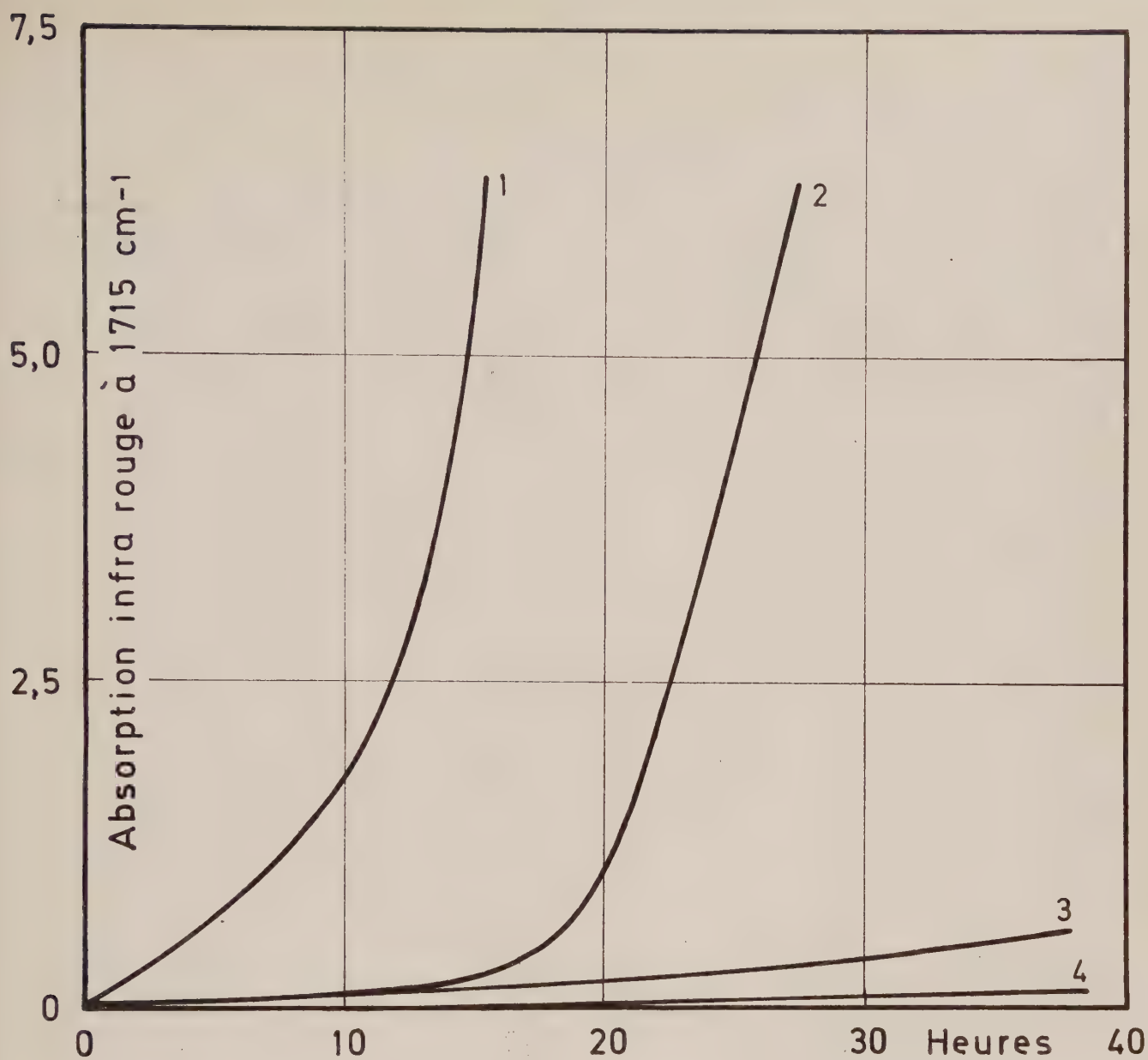


FIGURE 18

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ALKYL PHENATE SULFURE
SUR L'OXYDATION D'UNE HUILE SUR MOTEUR PETTER W₁

Huile d'hydroraffinage : A

Alkyl phénate sulfure (% poids) : 1:0,4, 2 : 0,5, 3:0,6, 4:0,8

Vu et approuvé :
Paris, le 23 juin 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Robert MALLET

